ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



190. BAND HEFT 6 JUNI 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Paul Csokán, Zur Konstitution der *o*-Oxy-Carbonsäuren in Lösungen. (Mit 13 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 41.)

Josef Skotnicky, Über die Temperaturangängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration im Blute und anderen Puffern. (Eingegangen am 27. 4. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Studien über die Reaktionen zwischen Metallen und elektrolytischen Lösungen. V.

Über die Existenz des Differenzeffektes bei Metallverdrängungsprozessen.

Von

Roberto Piontelli und Guido Poli.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 25. 9. 41.)

1. In dem Verdrängungsprozeß $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$, der sich mit beträchtlicher Geschwindigkeit über einen ziemlich langen Zeitraum erstrecken kann, ist das an der *Cd*-Oberfläche gebildete System aus anodischen *Cd*-Flächen und kathodischen *Cu*-Flächen ein typisches „polyelektrodisches" System.

2. Verbindet man eine Probe des ausgeschiedenen Metalles (*Cd*) mit einer Hilfselektrode aus einem Metall (*Cu* oder *Pt*), das nicht weniger edel ist als das ausgeschiedene Metall, so erfolgt ein Stromfluß zwischen den beiden Elektroden und eine Abscheidung des edleren Metalles (*Cu*) auch an der Hilfselektrode.

3. Wird die Lösung gerührt, so steigt die Geschwindigkeit der *Cu*-Abscheidung am Cadmium, während die Stärke des Stromes zur Hilfselektrode abnimmt.

4. Die ausgeführten Versuche zeigen, daß diese Wirkung nicht auf einen direkten hemmenden Einfluß des Rührens auf den Abscheidungsprozeß des edleren Metalles an der Hilfselektrode zurückzuführen ist (die Rührung neigt eher dazu, diesen Prozeß zu begünstigen), sondern auf eine Vermehrung der Stärke der „lokalen Ströme", die nach der Theorie der polyelektrodischen Systeme zugleich eine Verringerung des nach der Hilfselektrode fließenden Stromes bedingt.

5. Die hier gezeigten Wirkungen stellen also nicht nur eine bemerkenswerte Bestätigung der elektrochemischen Natur der Verdrängungsprozesse und der Theorie der polyelektrodischen Systeme dar, sondern sind auch als Differenzeffekte bei Metallverdrängungsprozessen anzusehen.

Die Theorie der Verdrängungsprozesse der Metalle aus ihren Lösungen durch weniger edle Metalle (z. B. Reaktion: $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$) führt vom Standpunkte der Kinetik zu nachstehenden Schlußfolgerungen[1]). — Man kann annehmen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit wie auch bei anderen Reaktionen durch folgende Punkte bestimmt wird:

[1]) R. Piontelli, Korrosion u. Metallschutz **18** (1942) 4ff. R. Piontelli und M. Livadari Fonzi, La Chimica e l'Industria **23** (1941) 353. R. Piontelli, La Ricerca Scientifica **12** (1941) 780.

1. durch die thermodynamische Affinität, gemessen durch die thermodynamische (oder umkehrbare) EMK des vom ausscheidenden und ausgeschiedenen Metall gebildeten galvanischen Elementes, d. h. bestimmt durch die Differenz der Normalpotentiale und durch die Ionenaktivitäten in der wässerigen Lösung;

2. durch „Reaktionswiderstände", welche in diesem Falle umfassen:

a) den Ohmschen Widerstand der Lokalelemente,

b) die nicht umkehrbaren Polarisationseffekte.

Die thermodynamische EMK und die Reaktionswiderstände erleiden zeitliche Veränderungen durch die Änderungen des Systems. Unter diesen Änderungen sind die Konzentrationsänderungen in den Lösungsschichten an der metallischen Oberfläche von besonderer Bedeutung, da von den Konzentrationen sowohl die EMK als auch die Reaktionswiderstände abhängen. Es wird somit verständlich, daß Diffusionsprozesse eine besondere Rolle spielen. Streng genommen ist jedoch die Umwandlungsgeschwindigkeit gleichzeitig von allen angegebenen Faktoren abhängig. In der Praxis kann man jedoch Systemgruppen unterscheiden, für welche die Geschwindigkeit hauptsächlich durch den einen oder den anderen dieser Faktoren bestimmt wird. Wenn die Metalle in der Spannungsreihe einander sehr nahe sind, kann man auch durch kleine Änderungen des Verhältnisses der Ionenaktivitäten die Prozesse sowohl nach der einen als in der anderen Richtung lenken und sehr leicht einen Gleichgewichtszustand erreichen (Beispiel: $Pb \mid Sn$). Das gleiche Verhalten können auch Metallpaare aufweisen, die in der Spannungsreihe voneinander entfernt sind, wenn in der Lösung geeignete Komplexbildner vorhanden sind. In diesen Fällen kann der Einfluß der Reaktionswiderstände auch nebensächlich werden.

Die Prozesse können vorwiegend kontrolliert werden:

1. durch den inneren Widerstand der Lokalelemente,
2. durch anodische Effekte,
3. durch kathodische Effekte,
4. durch die Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung.

In vielen praktischen Fällen ist der Einfluß der Diffusion überwiegend.

Diese Bedingung trifft auch für die von uns geprüften Systeme zu. Verläuft der Verdrängungsprozeß mit einer endlichen Geschwindig-

keit während ziemlich langer Zeitdauer, so liegt ein typisch polyelektrodisches System vor, in dem Flächen des ausgeschiedenen edleren Metalls und Flächen des in Lösung gehenden unedleren Metalls nebeneinander liegen.

Hierbei vollzieht sich der Verdrängungsprozeß durch Stromfluß in den „Lokalelementen" dieses Systems.

Nehmen wir nun einmal an, wir schaffen eine metallische Verbindung zwischen einer Probe des ausgeschiedenen Metalls mit einer in die gleiche Lösung getauchten Elektrode, die aus jedem beliebigen Metall bestehen kann, das jedoch, für sich allein genommen, das edlere Metall unter den vorliegenden Bedingungen nicht verdrängen kann. Dann entsteht ein Strom zwischen dieser Probe und der Hilfselektrode, auf der gleichfalls das edlere Metall abgeschieden wird. Die Stromstärke ist abhängig von dem Unterschied im edeln Charakter des in Lösung gehenden Metalls gegenüber dem ausgeschiedenen Metall unter den vorliegenden Bedingungen, vom inneren Widerstand im metallischen und elektrolytischen Stromkreis und von Polarisationseffekten. Die Natur des die Hilfselektrode bildenden Metalls ist praktisch ohne Einfluß, ganz im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Wasserstoffentwicklung, wo die Hilfselektrode durch ihre Überspannung den „Irreversibilitätsgrad" des Prozesses bestimmt.

In dem polyelektrodischen System, das durch den Strom zwischen Hilfselektrode und Metallprobe und die Lokalströme entstanden ist, dürfte theoretisch das Auftreten der Erscheinung des Differenzeffektes vorauszusehen sein, analog den Erscheinungen, die bei der Auflösung von Metallen mit Wasserstoffentwicklung auftreten[1]). In letzterem Fall gründen sich die experimentellen Bestimmungen auf

---

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physik. Chem. (A) **128** (1926) 368. A. Thiel und J. Eckell, Korrosion u. Metallschutz **4** (1928) 145. A. Thiel und W. Ernst, Korrosion u. Metallschutz **6** (1930) 97. J. Eckell, Z. Elektrochem. **36** (1932) 2. M. Straumanis, Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 349; (A) **153** (1931) 107. Korrosion u. Metallschutz **9** (1933) 11; **14** (1938) 67, 81. G. W. Akimow, Korrosion u. Metallschutz **8** (1932) 197. G. W. Akimow und N. D. Tomaschew, Korrosion u. Metallschutz **13** (1937) 114. W. C. Kroenig und V. N. Uspenskaya, Korrosion u. Metallschutz **11** (1935) 10; **12** (1936) 123. W. C. Kroenig und G. A. Kostilew, Z. Metallkde **1933**, 144. W. J. Müller, Korrosion u. Metallschutz **12** (1936) 133; **14** (1938) 63, 77. W. J. Müller und E. Löw, Z. Elektrochem. **42** (1936) 789, 830. W. J. Müller, E. Löw und F. Steiger, Korrosion u. Metallschutz **15** (1939) 1. V. Cupr, Korrosion u. Metallschutz **15** (1939) 257. Z. Elektrochem. **45** (1939) 297. R. Piontelli, Ricerca Scientifica **12** (1941) 781.

die Messung: a) der Gesamtgeschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung und b) der Elektrizitätsmenge, die zwischen Metallprobe und Hilfselektrode fließt.

Bei Verdrängungsprozessen (z. B. Reaktion $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$) kann man analog bestimmen:

a) die Gesamtverdrängungsgeschwindigkeit, durch die analytische Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der die Menge des edleren Metalls in der Lösung abnimmt;

b) die Menge des an der Kathode ausgeschiedenen Edelmetalls.

Diese letztere läßt sich durch die durchgegangene Elektrizitätsmenge oder auch durch die Gewichtsänderung der Hilfselektrode feststellen.

Wir haben Systeme in Betracht gezogen, bei denen die Kinetik der Prozesse weitgehend von der Diffusion beeinflußt wird. Wir nahmen z. B. das System:

$$Cd \mid 0{\cdot}05 \text{ mol. } CuSO_4 \mid Cu.$$

In einem System dieser Art nimmt die Stromstärke der Lokalelemente einen Wert an, der hauptsächlich durch die Diffusion kontrolliert wird; der Strom dagegen, der zur Hilfselektrode fließt, wird weitgehend durch den inneren und äußeren Widerstand des Systems kontrolliert. Die Anwesenheit der Hilfselektrode beeinflußt, unter den gegebenen Bedingungen, die Stromstärke in den Lokalelementen nur wenig. Das bedeutet also, daß der Differenzeffekt, wie er bei der Auflösung von Metallen unter Wasserstoffentwicklung auftritt, in den hier betrachteten Fällen unbedeutend ist.

Andererseits ist theoretisch die Möglichkeit gegeben, den zur Hilfselektrode gehenden Strom durch Änderung der Lokalströme zu beeinflussen.

Da nämlich die Lokalströme und der zur Hilfselektrode gehende Strom Teile des Stromkreislaufes gemeinsam haben, bedingt eine Erhöhung der ersteren, auf Grund der allgemeinen Theorie der polyelektrodischen Systeme[1]), eine Verminderung des letzteren.

---

[1]) W. J. Müller, Korrosion u. Metallschutz **12** (1936) 133; **14** (1938) 63, 77. W. J. Müller und E. Löw, Z. Elektrochem. **42** (1936) 789, 830. W. J. Müller, E. Löw und F. Steiger, Korrosion u. Metallschutz **15** (1939) 1. V. Cupr, Korrosion u. Metallschutz **15** (1939) 257. Z. Elektrochem. **45** (1939) 297. R. Piontelli, Korrosion u. Metallschutz **18** (1942) 4.

Betrachtungen auf Grund der Theorie der polyelektrodischen Systeme.

Um die Theorie der polyelektrodischen Systeme auf unser System anzuwenden, nehmen wir das in Abb. 1 idealisierte Bild an. A sei die Cadmiumelektrode, B eine Kupferelektrode, die dem auf dem Cadmium niedergeschlagenen Kupfer gleichwertig ist, und C die Hilfselektrode, die sich im Laufe des Versuchs gleichfalls mit Kupfer bedeckt. Die drei Elektroden seien außerhalb des Gefäßes miteinander leitend verbunden; dieses Gefäß enthält die $CuSO_4$-Lösung, und aus Gründen der Einfachheit wird ihm die in der Abbildung gezeigte Form zugeschrieben.

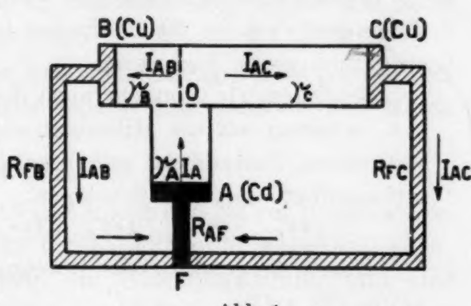


Abb. 1.

Es seien R_{FB}, R_{FC}, R_{AF} die Ohmschen Widerstände der metallischen Teile BF, CF, FA des Stromkreises; r_B, r_A, r_C seien die Widerstände der Abschnitte BO, AO und CO der Lösung. Wir schreiben:

$$R_A = R_{AF} + r_A; \quad R_B = R_{FB} + r_B; \quad R_C = R_{CF} + r_C.$$

An der Elektrode A findet der Prozeß $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\ominus$ statt, ferner an den Elektroden B und C: $Cu^{2+} + 2\ominus \rightarrow Cu$. Sekundär kann auch an den Cu-Elektroden eine Bildung von $Cu-Cd$-Legierungen stattfinden. Die thermodynamische EMK E_t, welche man dem Gesamtprozeß $Cd + Cu^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Cu$ zuschreiben kann, ist: $E_t = -\Delta G/2F$, wenn ΔG die Änderung des thermodynamischen Potentials bei konstantem Druck des Systems ist, die dem Umsatz der Ladungsmenge von $2F$ entspricht. Wenn der Stromkreis nur zwischen A und B geschlossen ist (d. h. wenn keine Hilfselektrode vorhanden ist), ist die dem gesamten Lokalstrom gleichwertige Stromstärke gleich:

$$I^*_{AB} = \frac{E_t - (\Delta^* e_A + \Delta^* e_B + \Delta^* e_{SA} + \Delta^* e_{SB})}{R_A + R_B} = \frac{E_t - \Delta^* E_B}{R_A + R_B} = \frac{E^*}{R_A + R_B}.$$

E^* ist die sogenannte wirksame Spannung. Die Größen $\Delta^* e_A$ und $\Delta^* e_B$ sind die Änderungen der Potentialsprünge an A und B durch den Stromfluß (z. B. durch Konzentrationsänderungen an Elektrodenoberfläche oder durch Potentialschwelleneffekte usw.), ferner sind $\Delta^* e_{SA}$ und $\Delta^* e_{SB}$ die Spannungen durch Konzentrationsgradienten in den Lösungsschichten AO und OB.

In dem von uns untersuchten System sind weder anodische Passivität noch erhebliche kathodische Überspannungseffekte vorhanden. Somit überwiegen die Glieder, die den Einfluß der Konzentrationspolarisation enthalten; besonders wirksam ist die Verkleinerung der anodischen Flächen und der Querschnitte der Kanäle in dem auf dem Cadmium liegenden *Cu*-Niederschlag im tatsächlichen Versuch.

Diesen Effekten zufolge wird auch V_A vergrößert. Die Bedingungen, welche die Diffusion bestimmen, besitzen eine außerordentlich große Bedeutung.

Schließen wir nunmehr auch den Stromkreis zwischen A und B, d. h. schalten wir die Hilfselektrode ein. Wir nehmen einen quasistationären Zustand an und bezeichnen die entsprechenden Polarisationseffekte mit den Symbolen:

$$\Delta^{**}e_A,\ \Delta^{**}e_B,\ \Delta^{**}e_C,\ \Delta^{**}e_{SA},\ \Delta^{**}e_{SB} \text{ und } \Delta^{**}e_{SC}.$$

Durch Anwendung der Gesetze von KIRCHHOFF erhält man:

$$\begin{cases} I_A^{**} = I_{AB}^{**} + I_{AC}^{**} \\ R_A I_A^{**} + R_B I_{AB}^{**} = E_t - (\Delta^{**}e_A + \Delta^{**}e_B + \Delta^{**}e_{SA} + \Delta^{**}e_{SB}) = E_t - \Delta^{**}E_B \\ R_A I_A^{**} + R_C I_{AC}^{**} = E_t - (\Delta^{**}e_A + \Delta^{**}e_C + \Delta^{**}e_{SA} + \Delta^{**}e_{SC}) = E_t - \Delta^{**}E_C. \end{cases}$$

$$I_{AB}^{**} = \frac{R_C E_t + R_A \Delta^{**}E_C - (R_A + R_C)\Delta^{**}E_B}{R_A R_B + R_A R_C + R_B R_C},$$

$$I_{AC}^{**} = \frac{R_B E_t + R_A \Delta^{**}E_B - (R_A + R_B)\Delta^{**}E_C}{R_A R_B + R_A R_C + R_B R_C}.$$

Die vorstehenden Beziehungen heben die gegenseitigen Beeinflussungen der Lokalströme und des zur Hilfselektrode fließenden Stromes hervor. Unter den verschiedenen Polarisationsgliedern hat unter unseren Versuchsbedingungen die kathodische Konzentrationspolarisation in den Lokalelementen $\sim \Delta^{**}e_B + \Delta^{**}e_{SB}$ einen überwiegenden Einfluß. Durch die Rührwirkung wird besonders diese erniedrigt; dementsprechend erhöhen sich durch Rührung die Lokalströme und erniedrigt sich der zur Hilfselektrode fließende Strom, obwohl die Konzentrationspolarisation auch auf dieser und auf den anodischen Flächen abnimmt.

Experimenteller Teil.

Die zur Verwendung kommenden Materialien waren folgender Art:

1. Elektrolytisches, nochmals durch Elektrolyse gereinigtes Cadmium (Gehalt Cadmium 99·95%; Spuren von *Cu*, *Zn*, *Pb*).
2. Elektrolytisches Kupfer.
3. Aluminium (mit 0·08% *Fe*, 0·1% *Si* und Spuren *Ti* und *Cu*).
4. Platin Haereus.

Vor Gebrauch wurden die Oberflächen folgender Behandlung unterworfen:

a) Die Proben aus Platin, Kupfer und Cadmium wurden zuerst mit Schmirgelpapier (000) poliert, dann mit Toluol entfettet und mit destilliertem Wasser gewaschen.

b) Die Proben aus Aluminium wurden mit Toluol entfettet, in konzentrierte Salpetersäure (65%) 1 Minute eingetaucht und dann mit destilliertem Wasser gewaschen.

Die aktive Oberfläche jeder Elektrode betrug 2 × 1·5 cm. Für die Herstellung der Lösungen wurde reinste Analysenware von Merck verwendet.

1. Reihe.

In einem Becherglas von 150 cm^3 Inhalt und 5·5 cm Durchmesser, das in einen Thermostaten auf 25° C gehalten wurde, waren enthalten: 100 cm^3 0·05 mol. $CuSO_4$-Lösung, ein Glas-Flügelrührer und eine Cadmiumelektrode (Reihe 1a) oder eine Cadmium- und eine Kupferelektrode (Reihe 1b) in 2·8 cm Abstand.

Bei Versuchen der Reihe 1b waren *Cu*- und *Cd*-Elektrode über ein Milliamperemeter und einige Präzisionswiderstände verbunden. Der Widerstand im Stromkreis der Verbindung der beiden Metallelektroden betrug 2·14 Ohm.

Die einander zugekehrten Oberflächen der Elektroden (2 × 1·5 cm) waren frei, während die Rückseiten mit Paraffin überzogen waren.

Während der Versuche wurde in gemessenen Zeitabständen die Stromstärke gemessen.

Bei den Versuchen mit Rührung machte der Rührer 250 Umdrehungen pro Minute (*n*). Schon bei dieser Geschwindigkeit fand manchmal eine Abstoßung des Niederschlages statt. Noch höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten wurden deshalb nicht in die Versuche aufgenommen[1]).

Die analytischen Bestimmungen wurden titrimetrisch ausgeführt[2]). In den Tabellen 1 und 2 werden die Ergebnisse der Versuche wiedergegeben.

---

[1]) Die Wirkungen wachsen mit der Zahl der Umdrehungen ohne qualitative Verschiedenheit der Ergebnisse.

[2]) Der Wert des an der Hilfselektrode abgeschiedenen Kupfers, der durch die Gewichtsdifferenz ermittelt wurde, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem durch die Menge der durchgeflossenen elektrischen Ladung erhaltenen Wert überein.

Tabelle 1. Umsetzung $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$ ohne Hilfselektrode. Anfangskonzentration 0·05 mol. $CuSO_4$ (Versuchsreihe 1a).

Nr.	Versuchszeit (Minuten)	g *Cu* am Cadmium abgeschieden ohne Rührung	mit Rührung
1	10	0·0038	0·0176
2	20	0·0062	0·0670
3	30	0·008	nicht bestimmt
4	40	0·0082	0·1276

Tabelle 2. Umsetzung $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$ mit *Cu*-Hilfselektrode ohne Rührung. Anfangskonzentration 0·05 mol. $CuSO_4$. Widerstand $R_{AC} = 2·14\ \Omega$ (Versuchsreihe 1b).

Nr.	Versuchszeit (Minuten)	Stromstärke zwischen *Cd*-Blech und *Cu*-Hilfselektrode (mA)	g *Cu* abgeschieden insgesamt	am *Cd*-Blech	an der *Cu*-Hilfselektrode
1	10	10·10 bis 11·45	0·0057	0·0035	0·0022
2	20	10·80 bis 12·55	0·0120	0·0071	0·0049
3	30	11·80 bis 12·50	0·0176	0·0101	0·0075

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:

1. Der Einfluß der Rührung auf die Lokalströme ist sehr bedeutend (Tabelle 1).

2. Der Differenzeffekt, wie er beim Lösen von Metallen mit Wasserstoffentwicklung beobachtet worden ist, ist hier recht unbedeutend (Tabelle 2)[1]).

2. Reihe.

Die Versuche der zweiten Reihe wurden mit der folgenden Vorrichtung ausgeführt: In einem 400-cm^3-Becherglas von 7·5 cm Durchmesser, das in einem Thermostaten auf 25° C gehalten wurde, waren enthalten: 380 cm^3 Lösung, ein Glas-Flügelrührer und die beiden Elektroden (aktive Oberfläche: $2 \times 1·5$ cm).

Die Entfernung zwischen den beiden Elektroden betrug 5 cm.

Während der Versuche wurde teilweise zuerst ohne Rührung gearbeitet und dann der Rührer in Funktion gesetzt, teilweise aber auch das umgekehrte Verfahren eingeschlagen. Der Rührer machte pro Minute 250 Umdrehungen. Wenn gerührt wurde, zeigte sich gewöhnlich eine „vorübergehende" Periode, während derer der Strom

[1]) Die Unterschiede in der Menge des am Cadmium abgeschiedenen Kupfers sind innerhalb der Fehlergrenze der verschiedenen Versuche.

sich verminderte, und zwar kontinuierlich bis zu einem fast konstanten Wert, der in den Tabellen wiedergegeben ist.

In analoger Weise hat das Aufhören der Rührung sofort eine Vermehrung der Stromstärke zur Folge, die kontinuierlich weitergeht, solange in der Flüssigkeit eine Bewegung vorhanden ist; danach geht der Strom auf einen langsam veränderlichen Wert, der nahe bei dem erstgemessenen Wert liegt. Die Erhöhung der Stromstärke beim Abstellen der Rührung zeigt, daß die durch das Rühren erhaltene Wirkung nicht von dauernden Veränderungen des Systems herrührt.

Die Versuche wurden verschiedene Male wiederholt; qualitativ wurden vorzüglich übereinstimmende Ergebnisse erhalten, während sich in den Zahlenwerten der Stromstärke Abweichungen von 10% zeigten.

In den Tabellen (3 bis 6) werden die Ergebnisse der typischsten Versuche wiedergegeben. Wenn nicht ein anderer Wert angegeben ist, war der Widerstand im Stromkreis der Verbindung der beiden Metallelektroden $R_{AC} = 2{\cdot}14$ Ohm.

Tabelle 3. Umsetzung $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$ mit *Cu*-Hilfselektrode. Anfangskonzentration 0·05 mol. $CuSO_4$ (Versuchsreihe 2).

Nr.	Widerstand R_{AC} (Ω)	Versuchszeit seit Beginn (Minuten)	Stromstärke (mA)	
1	2·14	0 bis 15	9·8 bis 11·25	ohne Rührung
1	2·14	17 „ 20	9·8 „ 8·7	mit „
1	2·14	21 „ 25	10·9 „ 11·1	ohne „
1	2·14	26 „ 30	8·8 „ 7·0	mit „
1	2·14	31 „ 33	10·9	ohne „
2	2·14	0 „ 12	9·6 bis 6·3	mit „
2	2·14	13 „ 18	10·7	ohne „
2	2·14	19 „ 25	6·0 bis 5·4	mit „
2	2·14	28 „ 30	10·5	ohne „
3	12·14	0 „ 20	7·4 bis 8·8	ohne „
3	12·14	21 „ 25	8·0 „ 7·1	mit „
3	12·14	26 „ 28	8·7	ohne „
3	12·14	29 „ 30	6·9 bis 6·5	mit „
3	12·14	31	8·7	ohne „
4	102·14	0 bis 20	3·6 bis 3·85	ohne „
4	102·14	21 „ 25	2·8	mit „
4	102·14	26 „ 28	3·8	ohne „
4	102·14	29 „ 30	2·5	mit „
4	102·14	31	3·6	ohne „

Tabelle 4. Umsetzung $Cd + CuSO_4 = Cu + CdSO_4$ mit *Pt*-Hilfselektrode. Anfangskonzentration 0·05 mol. $CuSO_4$. Widerstand $R_{AC} = 2·14\ \Omega$ (Versuchsreihe 2).

Nr.	Versuchszeit (Minuten)	Stromstärke (mA)	
1	0 bis 12	9·2 bis 10·2	ohne Rührung
1	13 „ 20	8·5 „ 6·3	mit „
1	21 „ 25	10·3 „ 9·9	ohne „
1	26	6·5	mit „
2	0 bis 12	7·4 bis 3·3	mit „
2	13 „ 20	8·5 „ 8·6	ohne „
2	21 „ 25	3·3 „ 2·5	mit „
2	26 „ 30	8·4 „ 8·6	ohne „

Tabelle 5. Umsetzung $2\ Al + 3\ CuCl_2 = 3\ Cu + 2\ AlCl_3$ mit *Pt*-Hilfselektrode. Anfangskonzentration 0·05 mol. $CuSO_4$. Widerstand $R_{AC} = 2·14\ \Omega$ (Versuchsreihe 2).

Versuchszeit (Minuten)	Stromstärke (mA)	
0 bis 15	13·2 bis 11·5	ohne Rührung
17 „ 25	7·5 „ 3·8	mit „
26 „ 30	12·5 „ 11·0	ohne „
31 „ 32	2·4 „ 3·3	mit „
33	12·8	ohne „

Tabelle 6. Umsetzung $Cu + 2\ Ag(SO_3NH_2) = 2\ Ag + Cu(SO_3NH_2)_2$ mit *Pt*-Hilfselektrode. Anfangskonzentration 0·05 mol. $Ag(SO_3NH_2)$. Widerstand $R_{AC} = 2·14\ \Omega$ (Versuchsreihe 2).

Versuchszeit (Minuten)	Stromstärke (mA)	
0 bis 10	3·3 bis 1·5	ohne Rührung
11 „ 15	0·5 „ 0·4	mit „
16 „ 20	1·55 „ 1·4	ohne „
21 „ 23	0·6 „ 0·45	mit „
24 „ 26	1·0 „ 1·15	ohne „

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:

1. Die Stärke des zur Hilfselektrode fließenden Stromes wächst in der ersten Phase jedes Versuches. Es gibt also eine Art von Induktionsperiode; dann treten ziemlich konstante Bedingungen auf.

2. Die Stromstärke in den Systemen: $Al \mid CuCl_2 \mid Pt$, $Cd \mid CuSO_4 \mid Cu$, $Cu \mid AgSO_3NH_2 \mid Pt$ vermindert sich in der gleichen Reihenfolge (übereinstimmend mit der Verminderung der thermodynamischen EMK der Systeme)[1]).

---

[1]) Die Bedingungen der verschiedenen Systeme lassen sich wegen der Ungleichheit der Bedingungen nicht ganz genau vergleichen, besonders was die Leitfähig-

3. Die Stromstärke in den Systemen: $Cd | CuSO_4 | Cu$ und $Cd | CuSO_4 | Pt$ stimmt praktisch überein[1]).

4. Der Einfluß der Lokalströme auf den zur Hilfselektrode fließenden Strom ist sehr bedeutend. Das Rühren führt deshalb zu einer Verminderung dieses Stromes.

5. Beim Aufhören der Rührung erhöht sich die Stromstärke wieder zu dem erstgemessenen Wert ohne Rührung; der durch die Rührung erhaltene Effekt ist daher nicht durch dauernde Veränderungen des Systems bedingt.

6. Der Einfluß der Rührung wird größer, wenn ein gewisser Zeitraum seit Beginn des Versuches verstrichen ist.

7. Der Einfluß der Rührung (Stromverminderung) wird hingegen geringer, wenn der Widerstand R_{AC} des metallischen Stromkreises vergrößert wird.

Potentialmessungen.

Die Potentialbestimmungen, auf deren Wichtigkeit Prof. C. Wagner freundlichst unsere Aufmerksamkeit gelenkt hat, wurden nach der Kompensationsmethode mit Präzisionspotentiometer und Röhrenvoltmeter ausgeführt. Als Bezugselektroden wurden Elektrolytkupferdrähte in Glasröhren, in denen sich die gleiche Lösung wie im Hauptgefäß befand, benutzt. Die Glasröhren liefern in Lugginschen Kapillarspitzen aus. In diesen Versuchen, die im übrigen in jeder Beziehung den anderen entsprachen, wurde nur die Entfernung der Elektroden auf 6·5 cm erhöht, um die Unterbringung der Kapillarröhren zu ermöglichen. Dies erklärt die geringeren Stromstärken.

Die Potentialwerte waren veränderlich und wenig reproduzierbar, insbesondere in bezug auf die Lage der Kapillarspitze zur Oberfläche des Cadmiumstabes, und demzufolge auch hinsichtlich des Einflusses des Ganges der Verdrängungsprozesse an der entsprechenden Oberfläche. Reproduzierbare Ergebnisse konnten nur erhalten werden, wenn die Kapillarspitze 0·3 bis 0·5 mm von der Oberfläche des Probestabes entfernt war. Es ist offenkundig, daß das so bestimmte Potential (das z. B. dem Potential des Punktes 0 in Abb. 1 entspricht) ein Mischpotential ist, d. h. einen Zwischenwert zwischen den Werten der anodischen und kathodischen Bezirke der Lokalelemente darstellt.

keit der Lösungen betrifft. Das Verhalten des Aluminiums wird sehr stark beeinflußt von der Beschaffenheit der Oberfläche der Probe.

[1]) Die Unterschiede in den Werten der Tabellen 3 und 5 sind innerhalb der Fehlergrenze der verschiedenen Versuche.

Dessen ungeachtet kann durch die Potentialmessungen bewiesen werden, daß:

1. die Anwesenheit der Hilfselektrode unter unseren Versuchsbedingungen den Gang der Prozesse in den Lokalelementen nur in zu vernachlässigender Weise beeinflußt:

2. die Rührwirkung eine wesentliche Veredelung sowohl des Potentials in einem in der Nähe der Cadmiumelektrode liegenden Punkt als auch des Potentials der Hilfs-Kupferelektrode zur Folge hat, jedoch in viel stärkerem Maße für die erstgenannte.

Tabelle 7a. Potentialmessungen am System *Cd* | 0·05 mol. $CuSO_4$.

Versuchszeit (Minuten)	Potentialdifferenzen *Cd*-Elektrode/*Cu*-Sonde (mV)	
0	— 716	ohne Rührung
5	— 749	

Tabelle 7b. Potentialmessungen am System *Cd* | 0·05 mol. $CuSO_4$ | *Cu*.

Versuchszeit (Minuten)	Rührbedingungen	Stromstärke zwischen *Cd*-Elektrode und *Cu*-Hilfselektrode (mA)	Potentialdifferenzen in mV	
			Cd-Elektrode/*Cu*-Sonde	*Cu*-Hilfselektrode/*Cu*-Sonde
0	ohne Rührung	7·2		
5	„ „	7·8	— 759	— 59
10	„ „	8·0		
15	„ „	8·0		
20	„ „	8·0	— 730	
26	„ „	7·9	— 735	
27	mit „	7·1	— 675	— 55
29	„ „	7·05	— 645	
30	ohne „	7·85	— 733	
33	„ „	Stromkreis	— 737	
34	mit „	geöffnet	— 620	

3. Versuchsreihe.

Um den Einfluß der Rührung genauer zu definieren, wurden Versuche mit anderer Versuchsanordnung vorgenommen.

Eine rechteckige Glaszelle von den Abmessungen $11 \times 65 \times 40$ cm wurde mittels zweier Diaphragmen aus porösem Ebonit, die an den Wänden festgekittet wurden, in drei Abteilungen unterteilt. Die zur Verwendung kommenden Materialien entsprachen denen der vorhergehenden Versuche. Es wurden Versuche zweier Typen vorgenommen:

Bei den Versuchen des Typus 1 wurde eine der äußeren Abteilungen mit 0·05 mol. Na_2SO_4 gefüllt; in diese Lösung tauchte eine Elektrode aus Cadmium (aktive Oberfläche 2×1·5 cm). Die gleiche Lösung wurde in die mittlere Abteilung eingefüllt[1]). In die dritte Abteilung wurde 0·05 mol. $CuSO_4$ gegeben und eine Platin- oder Kupferelektrode (aktive Oberfläche 2×1·5 cm). Die Entfernung zwischen den beiden Elektroden betrug 5 cm.

Werden nun die beiden Elektroden mittels eines Milliamperemeters verbunden, so entsteht ein Strom, während das Cadmium in Lösung geht und das Kupfer sich auf der Platinelektrode niederschlägt.

Wird nun die Lösung in der das Cadmium enthaltenden Abteilung gerührt, so bleibt die Stromstärke praktisch unverändert. Rührt man hingegen die Lösung in der Abteilung mit der Platinelektrode, so erfährt die Stromstärke eine geringe, aber deutlich wahrnehmbare Vermehrung[2]). Die folgende Tabelle 8 zeigt einige Versuchsergebnisse dieses Typus.

Tabelle 8. Untersuchungen an der Zelle:

Cd | 0·05 mol. Na_2SO_4 | 0·05 mol. Na_2SO_4 | 0·05 mol. $CuSO_4$ | *Cu*.
(I) (II) (III)

Widerstand $R_{AC} = 2·14\ \Omega$.

Zeit (Minuten)	Stromstärke (mA)		
0 bis 10	5·2 bis 6·0	ohne Rührung	
11 „ 15	6·1 „ 6·15	mit „	in III
16 „ 20	6·1 „ 5·8	ohne „	
21 „ 25	5·8 „ 5·7	mit „	in I
26	5·7	ohne „	

Unter Verwendung der dreifach geteilten Zelle wurden auch Versuche eines anderen Typus vorgenommen, indem alle Abteilungen mit der gleichen Lösung (0·05 mol. $CuSO_4$) gefüllt wurden. Unter diesen Bedingungen diente die Unterteilung der Zelle nur dazu, um die Wirkung der Rührung zu lokalisieren. Wird in eine der äußeren Abteilungen eine Cadmiumelektrode eingeführt und in die andere

[1]) Die Einführung einer Mittelabteilung wurde vorgenommen, um während der Versuchsdauer die Einflüsse der Diffusion zu verhindern und die Wirkung der Rührung zu lokalisieren.

[2]) Diese ist vermutlich der Verminderung der kathodischen Konzentrationspolarisation zuzuschreiben (siehe Potentialmessungen).

eine Kupfer- oder Platinelektrode, und verbindet man die beiden Elektroden von außen durch ein Milliamperemeter, entstand ein Stromkreis wie in den analogen Versuchen der ersten Reihe, mit dem Unterschied, daß die Erhöhung des Widerstandes infolge der Diaphragmen eine geringere Stromstärke bedingt.

Wird nun die Lösung in der Abteilung mit der Kupfer- oder Platinelektrode gerührt, so erfährt die Stromstärke eine leichte, aber deutliche Erhöhung. Rührt man dagegen die Lösung in der Abteilung mit der Cadmiumelektrode, so tritt eine starke Verminderung ein. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse eines Versuches von diesem Typus (Kupfer-Hilfselektrode).

Tabelle 9. Untersuchungen an der Zelle:
Cd | 0'05 mol. $CuSO_4$ | 0'05 mol. $CuSO_4$ | 0'05 mol. $CuSO_4$ | *Cu*.
(I) (II) (III)
Widerstand $R_{AC} = 2{\cdot}14\ \Omega$.

Zeit (Minuten)	Stromstärke (mA)		
0 bis 10	5'5 bis 5'9	ohne Rührung	
11 „ 15	6'0	mit „	in III
16 „ 18	5'9	ohne „	
19 „ 20	4'7 bis 4'5	mit „	in I
22 „ 25	5'9 „ 5'95	ohne „	

Damit ist also bewiesen, daß bei den Versuchen der ersten Reihe die Herabsetzung der Stromstärke nach der Hilfselektrode durch Rührung nicht durch direkte Einwirkung oder durch eine Hemmung des Prozesses der kathodischen Abscheidung auf der Hilfselektrode bedingt ist (im Gegenteil besteht die Tendenz, diesen Prozeß zu begünstigen), sondern indirekt durch die Vermehrung der Lokalströme. Diese Vermehrung drückt sich, in voller Übereinstimmung mit der Theorie der polyelektrodischen Systeme, in einer Verminderung des Stromes zur Hilfskathode aus.

Wir danken Herrn Dr. M. Livadari Fonzi, der bei den Versuchen geholfen hat, und Herrn Prof. C. Wagner für seine gründlichen und sehr nützlichen Bemerkungen.

Mailand, Institut für industrielle Chemie der Kgl. Universität (Studienzentrum für metallurgische Chemie des Nationalrats für Forschung).

Der „magnetokatalytische Effekt“ bei der Hydrierung von CO_2 bzw. CO an Nickel.

Von

H. Spingler und O. Reinhard.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 42.)

Entsprechend den von Fischbeck und Salzer gemachten Erfahrungen konnte eine unstetige Änderung der katalytischen Aktivität von Nickel bei Durchschreiten des Curie-Intervalls für die CO_2-Hydrierung nicht festgestellt werden. Die CO-Hydrierung ergab dagegen unter denselben Versuchsbedingungen einen deutlichen „magnetokatalytischen Effekt“.

Einleitung.

Hedvall und Mitarbeiter[1]) haben an mehreren Beispielen gezeigt, daß die katalytische Wirkung von Metallen durch deren magnetische Umwandlung beeinflußt wird. Bei der (von Hedvall und Mitarbeitern nicht untersuchten) CO_2-Hydrierung an Nickel- bzw. Nickel-Kupferkontakten konnten Fischbeck und Salzer[2]) einen derartigen Effekt nicht finden. In einer Erwiderung wies Hedvall[3]) darauf hin, daß er die Versuchsbedingungen von Fischbeck und Salzer für nicht günstig genug halte, um den erwähnten Einfluß feststellen zu können, zumal ihm der Nachweis des Effekts ebenfalls an Nickel- bzw. Nickel-Kupferkontakten — allerdings für die CO-Hydrierung — gelungen war[4]). Dies veranlaßte uns, nochmals die CO_2-Hydrierung und außerdem die CO-Hydrierung an Nickel unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie Fischbeck und Salzer zu untersuchen.

Versuchsanordnung (Abb. 1).

Es wurde nach der Strömungsmethode gearbeitet: Das Gemisch der Ausgangsgase wurde über den auf konstante Temperatur gebrachten Kontakt geleitet und aus der Zusammensetzung der Reaktionsgase der Umsatz ermittelt. Bei verschiedenen Temperaturen

[1]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig 1938. S. 164ff. [2]) K. Fischbeck und F. Salzer, Z. Elektrochem. 41 (1935) 167. [3]) J. A. Hedvall, Z. Elektrochem. 41 (1935) 447. [4]) J. A. Hedvall und R. Hedin, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 280.

unterhalb und oberhalb des magnetischen Umwandlungspunktes durchgeführte Messungen ergaben die gesuchte Temperatur-Umsatz-Kurve, die bei Vorliegen des magnetokatalytischen Effekts eine Unstetigkeit im Bereich der CURIE-Temperatur aufweisen mußte. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase war so gehalten, daß bei allen Versuchen der Umsatz weit unterhalb des Gleichgewichtsumsatzes lag. Eine Beeinflussung der Temperatur-Umsatz-Kurve durch Annäherung an das Gleichgewicht war daher ausgeschlossen.

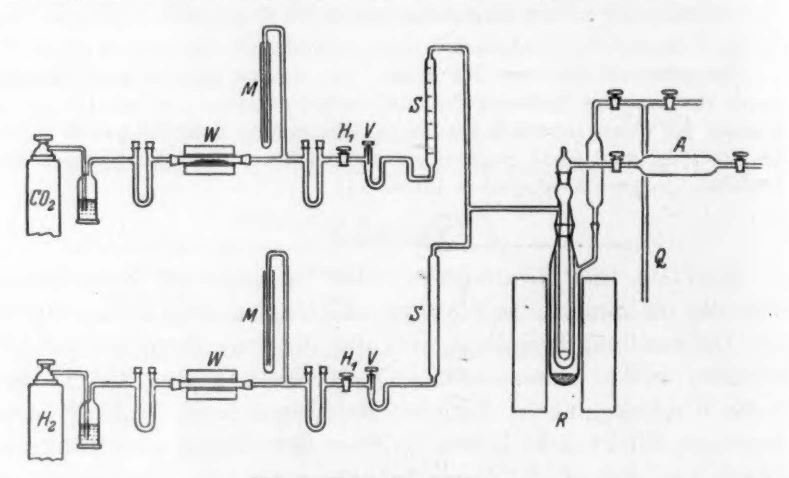


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Als Katalysator wurde feinpulveriges Carbonylnickel verwendet, dessen CURIE-Intervall nach eigenen Bestimmungen zwischen 350° und 360° lag (Bestimmung der Änderung der Selbstinduktion einer Spule mit Nickelkern).

Carbonylnickel sowie Kohlensäure und elektrolytischer Wasserstoff in Stahlflaschen wurden uns freundlicherweise von der I.G. Farbenindustrie AG. zur Verfügung gestellt. Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickelt, mehrfach mit Kalilauge gewaschen und im Gasometer aufgefangen.

Die Gase wurden zunächst einzeln durch angesäuerte Kaliumpermanganatlösung geleitet und über Calciumchlorid im U-Rohr vorgetrocknet. Zur Entfernung von Sauerstoff und Schwefelverbindungen passierten sie anschließend eine Kupferdrahtrolle, die im Widerstandsofen *W* auf 300° bis 350° erhitzt wurde. Zur Aufrechterhaltung eines definierten Eingangsdruckes diente die festgelegte Wassersäule des

Manostaten M. Im anschließenden U-Rohr wurde der Gasstrom nochmals mit Calciumchlorid getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Schliffhahn H_1 und Nadelventil V reguliert und mit dem Rota-Messer S gemessen und auf ihre Konstanz kontrolliert. Die ursprünglich benutzten RIESENFELDschen Strömungsmesser hatten sich als ungeeignet erwiesen, da sie zu ungenau sind und ihre Einstellung zu träge verläuft. Die Mischung der Gase erfolgte im Zuleitungsrohr zum Reaktionsgefäß R (Abb. 2). Letzteres war von einem Heizmantel M umgeben, in welchem Schwefel unter vermindertem Druck im Sieden gehalten wurde. Das Heizsystem war gegen die Atmosphäre durch das offene Quecksilbermanometer Q abgeschlossen, das die Einstellung jeder gewünschten Siedetemperatur zwischen 300° und 400° erlaubte. Das Gasgemisch trat durch den seitlichen Ansatz s_2 in den Raum zwischen Heizmantel und Reaktionsrohr ein. Es war gezwungen, nach unten zu strömen, und wurde dabei vorgewärmt. Danach passierte es die untere Öffnung des Reaktionsrohres und die darüberliegende Siebplatte aus Jenaer Glas, auf der sich der Katalysator befand. Das Schutzrohr T nahm ein Thermoelement auf. Durch s_3 verließ das Gasgemisch den Reaktionsraum. In zwei folgenden Absorptionsgefäßen A wurde die gebildete Wassermenge bzw. die nicht umgesetzte CO_2-Menge ermittelt. Da die Strömungsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß war (zur Erzielung eines geringen Umsatzes bezogen auf den Gleichgewichtsumsatz), mußten die Absorptionsgefäße entsprechend groß gewählt werden. Als geeignet erwiesen sich schließlich Glasröhren von 25 cm Länge und 4·5 cm Durchmesser, die sich an beiden Enden zu Öffnungen von je 2 cm Durchmesser verengten. Sie waren durch Gummistopfen mit Schliffhähnen verschlossen. Zur Wasserbestimmung wurde Chlorcalcium verwendet, da die Vortrocknung der Gase ebenfalls mit Chlorcalcium erfolgt war. Vor Ausführung der Messungen wurde das Chlorcalcium mit CO_2 gesättigt. Das zweite Absorptionsrohr (zur CO_2-Bestimmung) war zu drei Vierteln mit Natronasbest (Askarit) und zu einem Viertel mit Chlorcalcium gefüllt. Letzteres verhinderte einen Wasserverlust durch Abgabe von Feuchtigkeit aus dem Natronasbest an den Gasstrom.

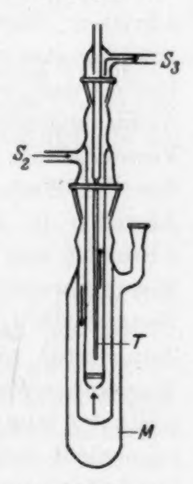


Abb. 2.
Reaktionsgefäß.

Versuchsverlauf.

Unter besonderer Vorsicht wurde der Heizmantel mit Schwefel beschickt, da bei unvorsichtiger Handhabung eine Vergiftung des hochaktiven Kontaktes durch eingedrungenen Schwefelstaub zu befürchten war. Daher war während der Füllung das Reaktionsrohr durch den oberen Schliff verschlossen. Im übrigen konnte eine Störung durch den Schwefel in dem völlig abgeschlossenen Heizsystem trotz mehrfacher Kontrollen, deren Beschreibung zu weit führen würde, nicht beobachtet werden.

Zunächst sei der Versuchsverlauf für die CO_2-Hydrierung beschrieben: Nachdem die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit der Ausgangsgase einreguliert war und über etwa 1 Stunde konstant geblieben war, wurde ohne Katalysator und ohne zu heizen die Gewichtszunahme des CO_2-Absorptionsrohres innerhalb der normalen Versuchsdauer (5 Minuten) ermittelt. Auf diesen „Nullumsatz" wurden die Werte der darauffolgenden Versuchsreihe bezogen. Nach Abstellen des CO_2-Stromes wurde der Katalysator eingebracht und 5 Stunden lang im Wasserstoffstrom auf 360° erhitzt. Zur eigentlichen Messung wurde der CO_2-Strom wieder dazugeschaltet und das Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nachdem diese Temperatur über 5 Minuten konstant geblieben war, wurde das Wasserabsorptionsgefäß zur Füllung mit dem Reaktionsgasgemisch 5 Minuten lang angeschlossen. Danach wurde das CO_2-Absorptionsrohr angebracht und wiederum 5 Minuten lang der Gasstrom durchgeleitet. Die Zeiten wurden mit der Stoppuhr auf $^1/_5$ Sekunde genau gemessen. Nach 5 Minuten langem Durchsaugen eines getrockneten, langsamen Luftstromes wurde das CO_2-Gefäß gewogen und sofort wieder an die Apparatur angeschlossen, nachdem in der Zwischenzeit eine neue Temperatur eingestellt worden war. Die durchschnittliche Dauer einer Messung betrug so nur $^1/_4$ Stunde, so daß Veränderungen des Katalysators durch die Erhitzung und durch Nebenreaktionen auf ein Minimum herabgedrückt waren. Aus demselben Grund wurde bei der CO_2-Hydrierung auf die anfänglich mitausgeführte Bestimmung des gleichzeitig entstandenen Wassers verzichtet.

Bei der CO-Hydrierung wurde in ähnlicher Weise verfahren und nach einigen Vorversuchen schließlich nur noch die Menge des gebildeten Wassers ermittelt: Sobald sich die Versuchstemperatur eingestellt hatte, wurde das Wasserabsorptionsgefäß 5 Minuten lang angeschlossen, dann sofort gewogen, weitere 5 Minuten angeschlossen

und ein zweites Mal gewogen. Hier genügte die Wägung des mit dem Reaktionsgemisch gefüllten Gefäßes, während sich bei der CO_2-Bestimmung die vorherige Verdrängung des Gemisches durch Luft als vorteilhaft erwiesen hatte.

Versuchsergebnisse.

a) Die katalytische Hydrierung von Kohlendioxyd.

Nach KOCH und KÜSTER[1]) verläuft die Reaktion bei Wasserstoffüberschuß im Temperaturbereich von 200° bis 400° nahezu ausschließlich im Sinne der Gleichung:

$$CO_2 + 4\, H_2 = CH_4 + 2\, H_2O.$$

Eine Oxydation des Nickels durch das bei unseren Versuchen auftretende Gasgemisch kann nicht eintreten, wie folgende Überlegung zeigt. PEASE und COOK[2]) geben für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

die Näherungsformel:

$$\log K_p = 3647/4{\cdot}57\, T + 1{\cdot}471.$$

Daraus läßt sich das Partialdruckverhältnis $p_{H_2O} : p_{H_2}$ über dem Gemisch von Ni und NiO im Gleichgewicht errechnen. Es liegt im interessierenden Temperaturbereich (573° bis 673° K) zwischen 730 und 450. Das Nickeloxyd ist also nur bei einem beträchtlichen Wasserüberschuß beständig, wie er bei den nachfolgenden Untersuchungen nie erreicht wurde.

[Die Ergebnisse von PEASE und COOK (loc. cit.) stimmen mit den Ergebnissen von WATANABE[3]) gut überein, während nach SKAPSKI und DABROWSKI[4]) das Gleichgewicht erheblich weiter zugunsten der Oxydbildung verschoben erscheint. Trotzdem verlangen auch die nach SKAPSKI und DABROWSKI errechneten Werte einen Wasserüberschuß, wie er in unseren Versuchen längst nicht erreicht wurde (46 bzw. 27). Wahrscheinlich sind die Ergebnisse der letztgenannten durch Thermodiffusion gestört[5]).]

Vorversuche ergaben, daß der von uns verwendete Katalysator im Verlauf der Untersuchungen einen steten Rückgang seiner Aktivität

---

[1]) H. KOCH und H. KÜSTER, Brennstoff-Chem. **14** (1933) 245. [2]) R. N. PEASE und R. S. COOK, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1199. [3]) M. WATANABE, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **22** (1933) 436. [4]) A. SKAPSKI und J. DABROWSKI, Z. Elektrochem. **38** (1932) 365. [5]) Vgl. P. H. EMMET und J. F. SCHULTZ, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3780.

erfährt. Diese Beobachtung veranlaßte uns, den Rückgang der Aktivität in Abhängigkeit von der Versuchsdauer zu messen. Es wurde dafür je eine Temperatur oberhalb und unterhalb des CURIE-Punktes und ein den normalen Versuchen entsprechendes Strömungsverhältnis der Ausgangsgase (140 cm³ H_2/min und 36 cm³ CO_2/min) gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Der Rückgang der Aktivität, der bei beiden Temperaturen nahezu gleich stark in Erscheinung tritt, dürfte im wesentlichen auf das unvermeidliche Zusammensintern des Kontaktes zurückzuführen sein.

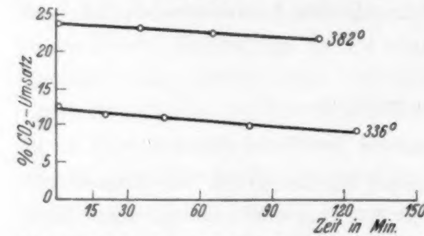


Abb. 3. Rückgang der Katalysatoraktivität.

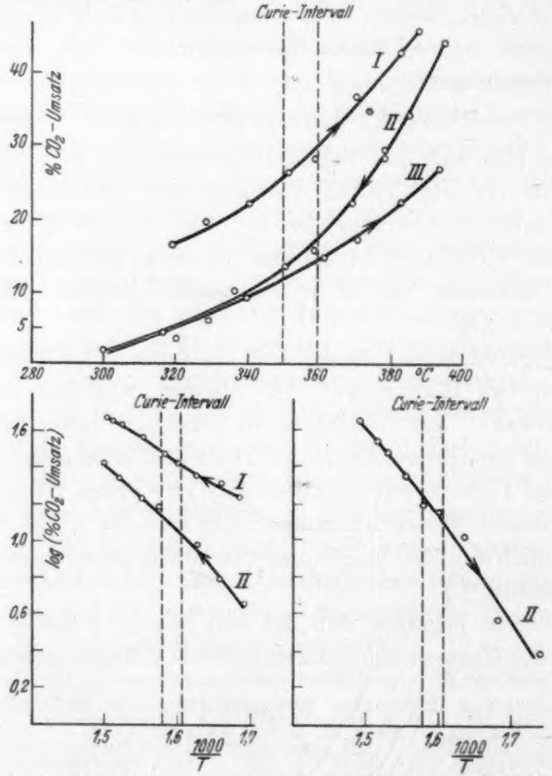


Abb. 4. Katalytische Hydrierung von CO_2: Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 36 cm³ CO_2/min und 140 cm³ H_2/min.

Die Ergebnisse der Hydrierungsversuche sind in den Abb. 4 bis 6 dargestellt. Auf der Ordinate ist der Umsatz an Kohlendioxyd in Prozenten angegeben. Die Pfeile an den Kurven geben die Richtung der Temperaturänderung an. Die Abnahme der Aktivität während der Versuchsreihe ist daran zu erkennen, daß die Kurven II und III tiefer liegen als die Kurve I (Abb. 4). Eine unstetige Änderung der katalytischen Eigenschaften läßt sich im gesamten Verlauf der Kurven und insbesondere im CURIE-Intervall nicht erkennen. Der Vollständigkeit halber sind auch die Logarithmen der Umsätze gegen die reziproken absoluten Temperaturen aufgetragen, wobei jedoch auf eine Diskussion des Temperaturinkrements der Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere wegen der Überlagerung durch den Aktivitätsrückgang, verzichtet werden muß. Wie die Abb. 5 und 6 zeigen, brachte eine Erhöhung des Verhältnisses CO_2/H_2 und die damit verbundene Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit keine wesentliche Änderung. Die stärkere Abnahme der Wirksamkeit des Katalysators im Laufe einer Versuchsreihe dürfte auf CO-Bildung und daraus sich ergebende Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen sein[1]).

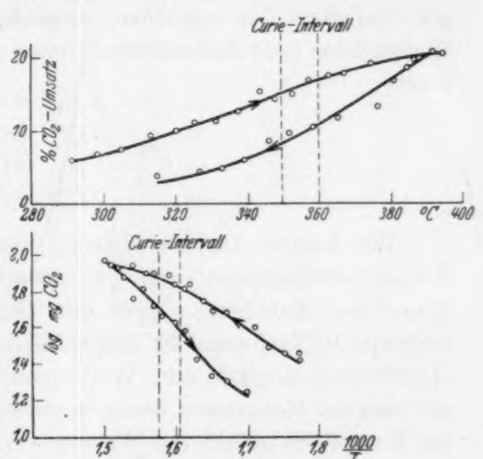


Abb. 5. Katalytische Hydrierung von CO_2: Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 55 cm³ CO_2/min und 40 cm³ H_2/min.

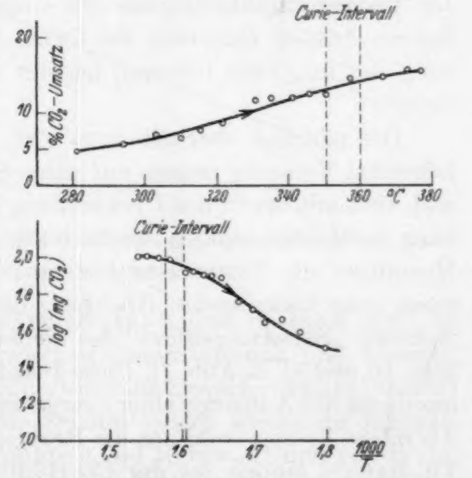


Abb. 6. Katalytische Hydrierung von CO_2: Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 77 cm³ CO_2/min und 40 cm³ H_2/min.

[1]) H. KOCH und H. KÜSTER, loc. cit., S. 249.

b) Die katalytische Hydrierung von Kohlendioxyd.

Von J. A. HEDVALL und R. HEDIN[1]) wurde die CO-Hydrierung am Nickelkontakt in dem Temperaturbereich von 300° bis 400° untersucht und im CURIE-Intervall eine unstetige Änderung der Geschwindigkeit der einzelnen möglichen Reaktionen festgestellt. Es finden dabei (von Zwischenreaktionen abgesehen) folgende Reaktionen statt:

$$\text{a)}\quad CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O.$$
$$\text{b)}\quad 2\,CO = CO_2 + C.$$
$$\text{c)}\quad C + 2\,H_2 = CH_4.$$
$$\text{d)}\quad 2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2.$$

Wir hatten nur die Absicht, festzustellen, ob unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei unserer CO_2-Hydrierung (d. h. mit demselben Katalysator und mit ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten) ein Nachweis des magnetokatalytischen Effekts bei der CO-Hydrierung möglich war. Wir begnügten uns daher mit der Untersuchung der Reaktion a, deren Geschwindigkeit wir durch Bestimmung der Menge des gebildeten Wassers verfolgten.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in Abb. 7 dargestellt. Eine zweite Versuchsreihe gab dasselbe Bild, so daß auf ihre Darstellung verzichtet sei. Hier ist nun eine deutliche Unstetigkeit in der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zu erkennen. Auf einen flachen Anstieg unterhalb des CURIE-Intervalls folgt ein steiler Anstieg, der im CURIE-Intervall beginnt und sich darüber hinaus stetig fortsetzt.

Der plötzlich oberhalb etwa 370° beginnende Abfall ist, wie die folgenden Versuche zeigen, auf einen Sekundäreffekt zurückzuführen und steht mit der CURIE-Umwandlung in keinem direkten Zusammenhang. Läßt man nämlich oberhalb 370° bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen die Temperatur konstant, so ergibt die zweite Messung einen ganz bedeutenden Rückgang des Umsatzes, der den oben erwähnten „Sinterungseffekt" bei weitem übertrifft (Punkte 8 und 9 bzw. 10 und 11 in Abb. 7). Diese Desaktivierung des Kontaktes kann nur durch das Auftreten einer „vergiftenden" Reaktion erklärt werden. Als solche kommt wohl nur die Reaktion b in Frage. H. A. BAHR und TH. BAHR[2]) fanden bei der CO-Hydrierung am Nickelkontakt eine Abscheidung von „amorphem" Kohlenstoff, der trotz Wasserstoff-

[1]) J. A. HEDVALL und R. HEDIN, loc. cit. [2]) H. A. BAHR und TH. BAHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2465.

überschuß nicht mehr reduziert wurde. Sowohl äußerlich als auch röntgenographisch konnte eine Veränderung unseres Kontaktes jedoch nicht festgestellt werden, so daß anzunehmen ist, daß die „Vergiftung“ durch geringe Mengen bewirkt wird.

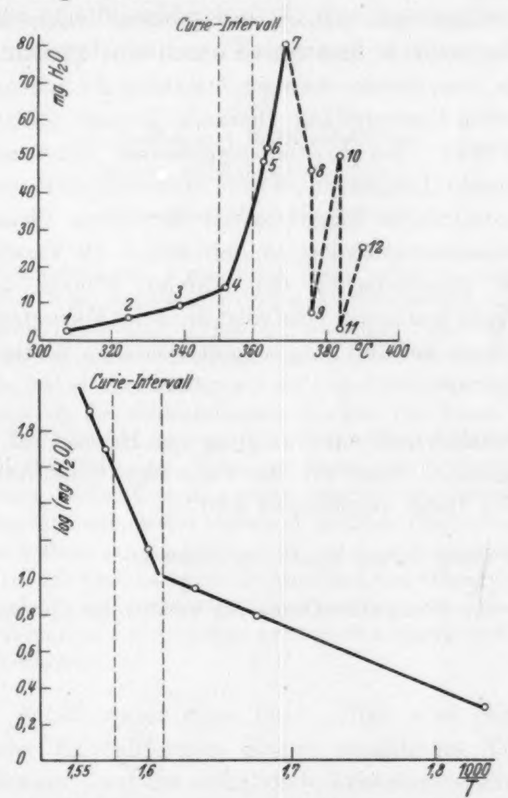


Abb. 7. Katalytische Hydrierung von CO: Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 30 cm³ CO/min und 140 cm³ H_2/min.

Der Verlauf der Umsatz-Temperatur-Kurve oberhalb 370° ist nun durch die Konkurrenz zwischen Desaktivierung und Umsatzsteigerung bestimmt. Zunächst überwiegt die Desaktivierung (Punkte 7 und 8), bei höherer Temperatur gewinnt jedoch wieder die Umsatzsteigerung das Übergewicht (Punkte 9 und 10 bzw. 11 und 12). Wahrscheinlich setzt die „Vergiftung“ zunächst an den wirksamsten „aktiven Zentren“ ein. Da diese zugleich die seltensten sind[1]), genügt

[1]) G.-M. Schwab, Z. Elektrochem. 44 (1938) 520.

zu Beginn eine geringe Menge des Kontaktgiftes um den Umsatz so stark herabzusetzen, daß er zunächst mit steigender Temperatur abfällt. Eine ins einzelne gehende Deutung wird jedoch erst nach weiteren Versuchen möglich sein.

Mit Sicherheit geht jedoch aus unseren Versuchen hervor, daß das Maximum bei 370° nicht etwa durch eine erhöhte Aktivität des Kontaktes in dem Gebiet etwaiger instabiler Zwischenzustände während der CURIE-Umwandlung zustande kommt (entsprechend dem „HEDVALL-Effekt" bei kristallographischen Umwandlungen). Die Form der Umsatz-Temperatur-Kurve unterhalb 370° wird nicht durch besondere katalytische Eigenschaften der festen Phase in etwaigen instabilen Zwischenzuständen, sondern durch die Verschiedenheit der katalytischen Eigenschaften der stabilen Phasen beiderseits des CURIE-Intervalls bestimmt. Dies zeigt auch die Form der von HEDVALL und Mitarbeitern bei den magnetokatalytischen Untersuchungen erhaltenen Kurven[1]).

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. K. FISCHBECK durchgeführt, dem wir für vielseitige Unterstützung bei der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet sind.

[1]) Vgl. G. COHN, Svensk kem. T. 52 (1940) 49.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Polymorphie und Mischbarkeit in der isomorphen Gruppe: Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol.

Von

A. Kofler und M. Brandstätter.

(Mit 21 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 42.)

Von den 6 innerhalb der 4 genannten Stoffe möglichen binären Systemen besitzen lückenlose Mischbarkeit nach Typus I (ROOZEBOOM) nur Stilben: Azobenzol und Stilben: Tolan, nach Typus III Azobenzol: Tolan. Die drei binären Systeme mit Dibenzyl weisen Mischungslücken auf, die dadurch entstehen, daß Dibenzyl mit den drei anderen Stoffen nur auf Grund einer sehr instabilen β-Form lückenlos mischbar ist. Die Schmelzdiagramme dieser drei Paare sind daher das Resultat zweier sich schneidender, von den verschiedenen Stabilitätsverhältnissen der betreffenden Modifikationen abhängigen Teilkurven. Der Schnittpunkt liegt im System Dibenzyl: Stilben nahe dem reinen Dibenzyl (3% Stilben), daher wurde die Kurve bis jetzt für kontinuierlich ansteigend gehalten. Das kombinierte Schmelzdiagramm dieses Systems entspricht Typus IV mit einer Mischungslücke von 3 bis 95% Stilbengehalt. Die Systeme Dibenzyl: Azobenzol und Dibenzyl: Tolan besitzen je ein Minimum; der Schnittpunkt mit der Dibenzylkurve der α-Form liegt jenseits des Minimums, wenn man von Azobenzol bzw. Tolan ausgeht, woraus sich kleinere Mischungslücken ergeben.

In einer Arbeit unter dem Titel „Über eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der Kristallformen einiger organischer Verbindungen" wurde von BOERIS[1]) auf die auffallende kristallographische Ähnlichkeit der vier oben genannten Stoffe aufmerksam gemacht, nachdem bereits vorher Untersuchungen von BRUNI und GORNI[2]) sowie von GARELLI und CALZOLARI[3]) über die Schmelzkurven von Stilben: Azobenzol und Stilben: Dibenzyl vorlagen, denen „zufolge auf die Existenz fester Lösungen der jedesmaligen beiden Substanzen in allen Verhältnissen geschlossen werden kann" (GROTH[4])). Für Dibenzyl: Azobenzol

---

[1]) G. BOERIS, Atti Soc. Ital. Sc. Nat. Milano **39** (1900) 114. Ausz. Z. Kristallogr. **34**, 298. [2]) BRUNI und GORNI, Rend. Accad. Lincei 8, I. (1899) 570. [3]) GARELLI und CALZOLARI, Rend. Accad. Lincei 8, I. (1899) 579. Gazz. chim. Ital. **29**, II, 263. [4]) P. GROTH, Chemische Kristallographie. 5. Teil. Leipzig 1919. S. 185. Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München-Berlin 1921. S. 312.

haben später K. Beck[1]), Bogojawlensky und Winogradow[2]), A. Bogojawlensky und N. Ssacharow[3]) und M. Hasselblatt[4]) auf Grund der Schmelzkurven lückenlose Mischbarkeit angenommen. Für Mischungen von Stilben mit Azobenzol gibt Jaeger[5]) die Bildung homogener Mischkristalle an. Untersuchungen über alle sechs innerhalb der angegebenen Stoffe möglichen binären Systeme mit der Angabe lückenloser Mischbarkeit liegen außerdem von P. Pascal und L. Normand[6]) vor.

In neueren Arbeiten (A. Neuhaus[7])) wird immer wieder unter anderem auf den ,,isomorphen Ersatz" der Gruppen $-CH_2-CH_2 \sim -CH=CH- \sim -C\equiv C-$ in der kristallographisch ähnlichen und ,,gut mischbaren" Gruppe Dibenzyl, Stilben und Tolan hingewiesen und betont, daß eine solche Substitutionsmöglichkeit ,,isosterer" Gruppen[8]) ,,bei einer weitherzigen Auffassung mit der echten Isomorphie noch verträglich ist, wenngleich zweifellos ein ungewöhnlicher Sonderfall vorliegt." An anderer Stelle[9]) heißt es: ,,Für letzteres Substanztripel (Dibenzyl, Stilben, Tolan), das sich als ausgezeichnet isomorph erwies, wird noch normale Isomorphie angenommen." H. Seifert[10]) erwähnt ebenfalls den ,,isomorphen Ersatz" der Gruppen $-CH_2-CH_2-$ und $-CH=CH-$ in dem ,,schon lange bekannten Paar Dibenzyl und Stilben. Bei dem letzteren zeigt sich dabei übrigens, daß Assoziation zur verdoppelten *c*-Achse und somit der Elementarzelle führt; es erinnert dieser Fall also an die polymere Isomorphie Goldschmidts."

Der Vergleich der bei P. Groth[11]) zusammengefaßten, in der Hauptsache auf Boeris[12]) zurückgehenden kristallographischen Konstanten zeigt deutlich die große Ähnlichkeit der vier monoklin prismatisch kristallisierenden Stoffe:

---

[1]) K. Beck, Z. physik. Chem. **48** (1904) 655. [2]) Bogojawlensky und Winogradow, Z. physik. Chem. **64** (1908) 253. Ausz. Z. Kristallogr. **49**, 625. Hasselblatt (Z. anorg. allg. Chem. **89** (1914) 58) hat die Untersuchungen auch auf die Impffähigkeit ausgedehnt. [3]) A. Bogojawlensky und N. Ssacharow, Ber. d. Naturforscherges. a. d. Univ. Jurgew (Dorpat) **15** (1906) 4. [4]) M. Hasselblatt, Z. physik. Chem. **83** (1913) 31. [5]) Jaeger, Z. Kristallogr. **42** (1907) 266. [6]) P. Pascal und L. Normand, Bl. [4] **13** (1913) 151. [7]) A. Neuhaus, Chemie d. Erde **5** (1930) 545. [8]) H. G. Grimm, Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. 24. [9]) A. Neuhaus, loc. cit., S. 548. [10]) H. Seifert, Anomale Mischkristalle II in Forsch. d. Min. u. Krist. **19** (1935) 128 und III **20** (1937) 236. [11]) P. Groth, Chem. Krist. 5. Teil, S. 60 und 191. [12]) G. Boeris, Atti Soc. Ital. Sc. Nat. Milano **39** (1900) 114. Ausz. Z. Kristallogr. **34**, 298.

Dibenzyl ($C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$), Fp. = 52°, $a:b:c = 2{\cdot}0806:1:1{\cdot}2522$, $\beta = 115° \, 54'$.

Stilben ($C_6H_5CH = CHC_6H_5$), Fp. = 124°, $a:b:c = 2{\cdot}1702:1:1{\cdot}4003$, $\beta = 114° \, 6'$.

Tolan ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$), Fp. = 60°, $a:b:c = 2{\cdot}2108:1:1{\cdot}3599$, $\beta = 115° \, 1'$.

Azobenzol ($C_6H_5N = NC_6H_5$), Fp. = 68°, $a:b:c = 2{\cdot}1076:1:1{\cdot}3312$, $\beta = 114° \, 26'$.

Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen in Verbindung mit dem Heiztisch wurde jedoch festgestellt, daß die Angaben über die „ausgezeichnete Mischbarkeit“ innerhalb dieser Gruppe nur bedingte Gültigkeit besitzen. Gerade das Paar Dibenzyl:Stilben, dessen Schmelzkurve von mehreren Autoren[1]) scheinbar kontinuierlich ansteigend gefunden wurde, weist eine große Mischungslücke auf, die von 3% bis 95% Gehalt an Stilben reicht.

Es war zunächst bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung an unreinem Dibenzyl aufgefallen, daß während des Schmelzens oder bald nachher aus der Schmelze schöne rautenförmige Kristalle ausfielen, die durch Umkristallisation aus Alkohol angereichert werden konnten; sie erwiesen sich schließlich durch Reinigung nach der Absaugmethode[2]) als Stilben. Ferner ergaben Mischschmelzen beider Stoffe in sehr weitem Bereich bei der spontanen Kristallisation bei Zimmertemperatur immer zwei deutlich hintereinander ablaufende Kristallisationsphasen.

Dieses Verhalten stand im Widerspruch mit den Angaben über die „ausgezeichnete Mischbarkeit“ der beiden Stoffe, daher wurden eingehende mikroskopische Untersuchungen in Verbindung mit dem Heiztisch unternommen. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen mehrere Fabrikspräparate, von denen die Dibenzylpräparate meist durch Stilben verunreinigt waren. Der Stilbennachweis in Dibenzyl gelingt leicht, da sich Stilben durch Absublimieren von Dibenzyl leicht bis zu dem Grad (4%) anreichern läßt, der genügt, um beim Schmelzen des Dibenzyls Stilbenkristalle ausfallen zu sehen. Reine Präparate von Stilben, Dibenzyl und Tolan verdanken wir der

---

[1]) Garelli und Calzolari, Rend. Accad. Lincei **8**, I (1899) 579. Gazz. chim. Ital. **29**, II, 263. K. Beck, Z. physik. Chem. **48** (1904) 655. P. Pascal und L. Normand, Bull. Soc. chim. [4] **13** (1913) 151. [2]) L. Kofler und R. Wannenmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 1388.

Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. F. v. WESSELY, dem wir für die Überlassung der Präparate bestens danken.

Nach der aus den kristallographischen Konstanten ersichtlichen „dreidimensionalen Strukturanalogie“ und anderen Literaturangaben mit Hinweisen auf die „lückenlose Mischbarkeit“ der genannten Stoffe ist zu erwarten, daß Stilbenkristalle in einer Schmelze von Dibenzyl vollkommen „isomorph“ weiterzuwachsen vermögen. Dies trifft durchaus nicht zu, wovon man sich durch folgenden Versuch an einem Kontaktpräparat[1]) überzeugen kann: Ein zuerst vollständig durchgeschmolzenes, dann erstarrtes Kontaktpräparat von Stilben und Dibenzyl wird wieder auf etwa 60° erwärmt, so daß das Dibenzyl vollkommen und ein Teil der Mischzone schmilzt. Bei langsamer Abkühlung wächst die Kristallisationsfront des Stilbens gegen die Kontaktzone vor, wobei meist größe dünne Rauten entstehen, die zum Teil direkt auf der Stilbenfront aufsitzen oder auch plötzlich aufschießen. Erreicht man beim Abkühlen 52°, so entstehen plötzlich, häufig deutlich aus Keimen, die sich an der Oberfläche der Rauten orientiert entwickeln, stengelige Kristalle, die rasch die Mischzone und die Dibenzylschmelze durchwachsen und den Habitus der sonst aus Dibenzylschmelzen erhaltenen Kristalle tragen. Es entstehen also keine „durchgehenden“ Mischkristalle, wie es sonst bei den echt isomorphen und in besonderen Fällen von „anomalen Mischkristallen“ (Naphthalin: β-Naphthol[2])) im Kontaktpräparat eintritt, sondern immer zwei verschiedene Kristallisationsphasen, von denen die eine kristallmorphologisch dem Stilben, die andere dem Dibenzyl gleicht (Abb. 1).

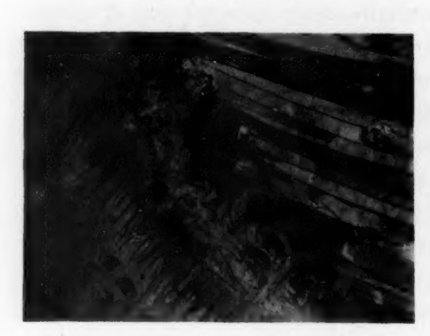


Abb. 1. Kontaktpräparat Dibenzyl: Stilben. Stilben links, rechts stengelige Kristalle der α-Modifikation des Dibenzyls. Kontaktzone zweiphasig.

Trotz der auffallenden Ähnlichkeit der kristallographischen Grundform der vier Stoffe hat sich bei unseren Kristallisationsversuchen gezeigt, daß zwischen den Kristallen der vier Substanzen deutliche Habitusunterschiede bestehen, die auch bei verschiedenen Be-

[1]) A. KOFLER, Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. [2]) A. NEUHAUS, Chemie d. Erde 5 (1930) 547.

dingungen des Entstehens zäh festgehalten werden. Es lassen sich bei den zwischen Objektträger und Deckglas durchgeführten Beobachtungen die vier Stoffe nach ihrem Habitus in zwei Gruppen teilen, die sich durch das bevorzugte Längenwachstum bestimmter Richtungen unterscheiden, und zwar wachsen Dibenzyl und Tolan stengelig nach der *b*-Achse, während Stilben und Azobenzol flächenhaft in Rauten kristallisieren, wobei die *a*-Achse als bevorzugte Wachstumsrichtung fungiert (Abb. 2a, b). Bei rascher Abkühlung der Schmelze entstehen auch bei Azobenzol (weniger bei Stilben) strahlige, aus derben Stengeln bestehende Aggregate. Durch Feststellung der optischen Orientierung kann man sich aber überzeugen, daß die Längsrichtung hier der *a*-Achse und nicht wie bei Dibenzyl und

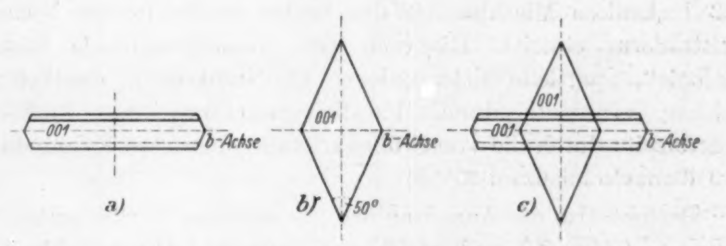


Abb. 2. a) Dibenzyl und Tolankristalle aus der Schmelze, aus Alkohol oder Essigäther. b) Stilben und Azobenzolkristalle unter denselben Bedingungen. c) Parallelverwachsung von Dibenzyl (*a*-Modifikation quer) mit Stilben.

Tolan der *b*-Achse entspricht. Man kann leicht an Stengeln mit niederen Interferenzfarben den Austritt der ersten Bisektrix mit positivem Charakter und längsverlaufender Achsenebene erkennen.

Die Einteilung in diese beiden Gruppen gilt nicht nur für die aus der Schmelze erhaltenen Kristalle, sondern auch für Kristalle aus Alkohol und Essigester, welche beide Lösungsmittel auch von den Autoren, die Kristalle für die goniometrischen Messungen, aus denen die dreidimensionale Analogie hervorging, heranzüchteten, neben anderen benutzt wurden. Das zähe Festhalten an dem Habitus auch bei der Kristallisation aus Mischschmelzen erleichtert die Beurteilung der bei der Kristallisation erhaltenen Kristalle wesentlich, wenn auch die Ergebnisse immer durch das Verhalten beim Schmelzen kontrolliert werden müssen. Insbesondere gilt dies bei Versuchen mit Tolan, da dieser Stoff in bezug auf Habitus und kristallmorphologische Zugehörigkeit eine Mittelstellung einnimmt, wie später erörtert werden soll.

Es muß ferner betont werden, daß zuerst die Identität der aus Schmelzen entstehenden Kristalle mit den in der Literatur kristallographisch beschriebenen festgestellt wurde. Aus diesem Grund sind auch Kristallisate aus Lösungen herangezogen worden, an denen durch Feststellung der optischen Eigenschaften die Identität nachgewiesen werden konnte.

1. **Dibenzyl : Stilben.** Nach unseren Beobachtungen zeigt das binäre System Dibenzyl:Stilben trotz der großen kristallmorphologischen Ähnlichkeit nur beschränkte Mischbarkeit (Mischungslücke von 3 bis 95%), und zwar liegt Typus IV der Schmelzdiagramme nach Roozeboom[1]) vor, bei dem der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente durch Zusatz der höher schmelzenden erhöht wird. Der „Umwandlungspunkt" liegt im Falle Dibenzyl:Stilben aber bereits bei 3% Stilbengehalt, also sehr nahe dem Dibenzyl. Dieses Verhalten war der Grund, daß bisher die Schmelzkurve zwischen den beiden Stoffen als kontinuierlich ansteigend galt, woraus die „ausgezeichnete" Mischbarkeit abgeleitet wurde.

Die Strukturanalogie erweist sich also nicht als so vollkommen, daß lückenlose Mischbarkeit der beiden Stoffe in der bekannten Kristallform eintritt. Hingegen ist „zweidimensionale Strukturanalogie", „partielle Gitteranalogie" (A. Neuhaus[2])), deutlich nachweisbar, einerseits durch Parallelverwachsung der Endflächen, andererseits durch die von Stilbenkristallen bewirkte Keiminduktion in Dibenzylschmelzen.

Besteht also die Annahme der „isomorphen Vertretbarkeit" der Gruppe $-CH_2-CH_2$ und $-CH=CH-$ zurecht? Antwort: „Ja, jedoch bedingt". Die beiden Stoffe sind nämlich unter gewissen Bedingungen (Temperaturen unter 0°) doch lückenlos mischbar, aber nicht auf Grund der aus den kristallographischen Messungen geschlossenen Ähnlichkeit der untersuchten Kristallformen, sondern auf Grund einer zweiten, sehr unbeständigen Modifikation des Dibenzyls, deren kristallographische Konstanten unbekannt sind.

Es war bei den Kristallisationsversuchen schon bald aufgefallen, daß spontane Kristallisate von Dibenzyl, die durch rasche und starke Abkühlung entstanden, eine körnig-lappige Struktur zeigen, während die Anordnung der bei der Kristallisation auftretenden Luftbläschen deutlich strahlig verlief, so daß auf eine rasche Umwandlung einer primär strahligen Struktur in ein sekundäres Gefüge geschlossen wurde. Aber erst bei rascher Abkühlung der Schmelze mehrere Grade unter 0° konnte die instabile Modifikation erhalten werden; die Umwandlung tritt aber sofort und rasch ein, wenn man das noch kalte Präparat auf den Mikroskoptisch bei Zimmertemperatur legt.

---

[1]) Roozeboom, Z. physik. Chem. **30** (1899) 385. [2]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 322.

Diese instabile Modifikation muß eine bessere „dreidimensionale Strukturanalogie" („echte dreidimensionale Gitteranalogie"[1]) mit Stilben besitzen, denn sie ist es, auf Grund welcher vollständige Mischbarkeit der beiden Stoffe erfolgt. Im Schmelzdiagramm (Abb. 3a) können nur die Teilstücke der beim Erwärmen beständigen Kristallisate aufscheinen; die erhaltene Schmelzkurve ist daher das Resultat zweier verschiedener, infolge der ungleichen Beständigkeit sich schneidender Kurvenanteile. Der kurze Teil von *A* bis *c* in Abb. 3a entspricht den Mischkristallen, die die stabile Modifikation des Dibenzyls

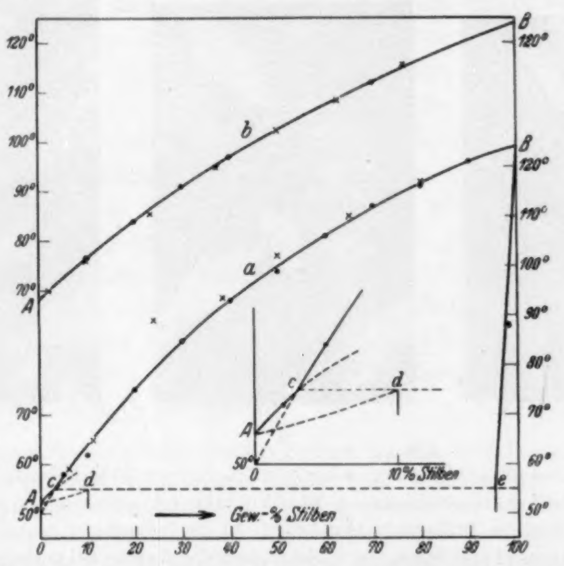


Abb. 3. a) Schmelzdiagramm Dibenzyl:Stilben. b) Schmelzdiagramm Azobenzol. Stilben. × Vergleichspunkte nach Pascal.

mit Stilben bildet. Es soll im folgenden die stabile Modifikation des Dibenzyls als α-Form, die instabile als β-Form bezeichnet werden. Der Punkt *c* liegt bei 3% Stilbenzusatz. Nur in diesem kleinen Mischungsbereich bleiben beim Schmelzen als Rest Kristalle der α-Form des Dibenzyls. Ab 4%, deutlicher ab 5% erfolgt stets bei einer Temperatur zwischen 53° und 55° eine Art „inhomogenen" Schmelzens, indem bei dem Verflüssigen der α-Form rautenförmige Kristalle der β-Form als Stilbenmischkristalle ausfallen, deren Schmelzpunkt dann in dem Diagramm verzeichnet wird (Abb. 4a, b, c).

[1]) D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1429.

Der Punkt *d* liegt bei 10% Stilben und wurde in folgender Weise ermittelt. Bei nicht allzustarker Unterkühlung entstehen in den Mischungsbereichen zwischen *c* und *d* aus Mischschmelzen bei spontaner Kristallisation häufig zwei Kristallisate nebeneinander, die sich habituell gut unterscheiden lassen, und zwar entsprechen die derbstengeligen Aggregate der α-Form, die flächenhaften Aggregate der β-Form des Dibenzyls. Beim Erwärmen erkennt man, daß bis zum Schmelzbeginn bei 53° in diesen Mischungen noch die α-Form die



a b c

Abb. 4. a) Kristallisat eines Gemisches von 5% Stilben:95% Dibenzyl bei 55°. Die als α-Modifikation ausgeschiedenen Mischkristalle schmelzen unter Ausscheidung von rautenförmigen Stilbenmischkristallen. b) Dreiphasengleichgewicht zwischen Rauten, α-Dibenzyl und Schmelze. c) Schmelzen der Rauten bei geringem Abkühlen unter Wachsen des α-Dibenzyls.

beständigere ist, daran, daß die flächenhafte β-Form von der α-Form umgewandelt wird. Beim Erwärmen jedoch schmilzt die α-Form zwischen 53° und 55° unter gleichzeitiger Ausscheidung von Rauten (Mischkristalle des Stilbens). Das „Dreiphasengleichgewicht" liegt bei 55°. Die stabile Modifikation des Stilbens entspricht also der β-Form des Dibenzyls. Mischungen über 10% Stilbengehalt liefern bei Abkühlung auf Zimmertemperatur bereits immer zwei Kristallisationsphasen, einerseits Stilbenmischkristalle als primäres flächenhaftes Kristallisat und andererseits stengelige Dibenzylmischkristalle. Erst Mischungen unter 5% Dibenzylzusatz liefern wieder einheitliche Kristalle der β-Form.

Gew.-% Stilben:	0	2	3	5	10	20	30	40	50
Schmelzpunkt:	52	54	54·5	58	64	75	85	94	99

Gew.-% Stilben:	60	70	80	90	95	98	100
Schmelzpunkt:	106	112	116	119	122	123·5	124.

Will man die lückenlose Mischbarkeit der beiden Stoffe in der β-Form erkennen, so muß man tief unterkühlen, am besten, indem man das aufgeschmolzene Präparat auf einen in einer Kältemischung stehenden Metallblock legt. Jedoch sind diese Kristallisate sehr unbeständig, nach wenigen Sekunden bis Minuten (je nach dem Mischungsverhältnis) tritt die Entmischung ein zu einem zweiphasigen Aggregat, was man bei Übertragen des kalten Präparates auf ein Polarisationsmikroskop deutlich verfolgen kann.

Auch Stilben ist dimorph: Die Bildung der instabilen Form ist weniger von dem Grad der Unterkühlung als von der Überhitzung der Schmelze abhängig. Bei längerem Liegen (einige Minuten) der Schmelze bei etwa 130° und Übertragen auf ein Polarisationsmikroskop bei Zimmertemperatur entsteht manchmal eine sich flächenhaft ausbreitende, schwach doppelbrechende instabile Form, die sich aber meist schlagartig in die stabile Modifikation umwandelt. Daher können keine näheren Angaben gemacht werden, wobei besonders interessieren würde, ob diese instabile Modifikation der α-Form des Dibenzyls entspricht.

Es entsteht nun die Frage, warum Stilben, das mit der β-Form des Dibenzyls lückenlos mischbar ist, auch bei sehr vorsichtigem Abkühlen nicht als β-Form in der Dibenzylschmelze weiterzuwachsen vermag (wie es z. B. bei der stabilen Form des *s*-Trinitrobenzols (123°) in einer Pikrinsäureschmelze als sehr instabile bei 75° schmelzende Form gelang[1]), sondern bei allen Kristallisationsversuchen im Kontaktpräparat immer die Diskrepanz der beiden Kristallisate auftritt, wie sie anfangs beschrieben wurde. Der Grund dafür liegt darin, daß die α-Form ebenfalls kristallmorphologisch verwandt ist mit der β-Form, wie aus den kristallographischen Messungen, die sich ja nur auf die α-Form beziehen, hervorgeht. Anstatt der aus den geringen Differenzen der kristallographischen Konstanten geschlossenen dreidimensionalen läßt sich nur eine zweidimensionale Strukturverwandtschaft an dem parallelen Verwachsen der Endflächen feststellen. Die gegenseitige Orientierung erscheint gekreuzt wegen des verschiedenen Habitus der verwachsenden Kristalle (Abb. 2c). Die Folge der zweidimensionalen Strukturverwandtschaft ist, daß Stilbenkristalle so stark keiminduzierend auf die α-Form des Dibenzyls wirken, daß die Ausbildung der instabilen Modifikation hintangehalten wird. Reines Dibenzyl läßt sich ohne weiteres auf Zimmertemperatur unterkühlen, bevor spontane Kristallisation erfolgt. In Berührung mit Stilbenkristallen tritt aber bereits bei 52° Keim-

[1]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 201.

induktion ein, infolge welcher Dibenzyl als α-Form auskristallisiert. In einem Kontaktpräparat, das man nach Einbringen des Dibenzyls nicht mehr weiter erhitzt, sondern sofort unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet, sieht man an der ganzen Front Kristalle von Dibenzyl aufschießen (Abb. 5). Eindeutiger jedoch werden die Vorgänge an einem Kontaktpräparat, das man zuerst geschmolzen hat und dann abkühlt. Das zuerst auskristallisierende Stilben schiebt sich durch die Kontaktzone etwas gegen die Dibenzylschmelze vor, aber sehr bald kristallisiert Dibenzyl von bestimmten Zentren (als α-Form) aus, die sich auf den rautenförmigen Kristallen direkt entwickeln und gesetzmäßige Auflagerung zeigen. Bei sehr rascher Abkühlung auf etwa $-10°$ gelingt ein „isomorphes Weiterwachsen" der Stilbenkristalle in die β-Form des Dibenzyls infolge der in diesem Temperaturbereich eintretenden Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse zugunsten der instabilen β-Form. Bei Unterkühlungen mit Hilfe eisgekühlter Blöcke kann man die Keiminduktion der α-Form durch die β-Form jedoch noch nicht unterdrücken. Es kommt aber nicht selten vor, daß an einzelnen Stellen, wo nicht sofort Keiminduktion erfolgte, die β-Form als isomorphe Fortsetzung zur Ausbildung kommt, die dann aber sofort „rückläufig" vor der inzwischen auskristallisierten α-Form umgewandelt wird. Die kristallographischen Konstanten der β-Form des Dibenzyls müssen sich noch enger an die der anderen drei Stoffe anschließen als die der bis jetzt allein gemessenen α-Form. Dibenzyl gehört zu jenen Stoffen, bei denen zwei verschiedene Modifikationen besonders enge Isomorphiebeziehungen aufweisen.



Abb. 5. Kontaktpräparat Dibenzyl (α-Modifikation) links, Stilben rechts. Mischzone sehr schmal.

Ob die Isomorphie von Dibenzyl:Stilben und der fünf folgenden Systeme als polymer[1]) zu bezeichnen ist, wie SEIFERT[2]) andeutet, kann mit unseren Methoden nicht beurteilt werden.

Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen von OSTROMISSLENSKI[3]), der angibt, daß unterkühltes Dibenzyl durch Zusatz eines Kriställchens Stilben, Azobenzol oder Hydrazobenzol zu einer β-Modifikation erstarrt, die nicht triboluminiscent ist. Der Verfasser fand Stilben und Azobenzol nicht triboluminiscent und folgerte nach dem Satz: „Wenn ein Glied einer Gruppe chemischer Verbindungen, die untereinander feste Lösungen geben, triboluminisciert, so triboluminescieren auch alle anderen Glieder dieser Gruppe", daß auch Dibenzyl, wenn es mit den genannten Stoffen isomorph sein soll, eine nicht triboluminescierende Modifikation haben muß. Daß in der Literatur diese Angabe, die bereits

---

1) K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, Chemie d. Erde **5** (1930) 569.
2) H. SEIFERT, Anomale Mischkristalle II in Forsch. d. Min. u. Krist. **19** (1935) 128 und III **20** (1937) 236. 3) OSTROMISSLENSKI, J. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 591 bis 606, zitiert nach Chem. Zbl. **1910** II, 1525.

1910 erfolgte, keinen Nachhall fand, liegt möglicherweise in der unrichtigen Angabe für die Bildungsbedingungen dieser β-Modifikation. Der Verfasser gibt an, daß 10—15° unterkühltes Dibenzyl durch Impfung mit Stilben in der β-Form erstarrt. Daß dies nicht richtig ist, geht aus unseren obigen Ausführungen hervor. Welche Faktoren bei den Untersuchungen OSTROMISSLENSKIS die Stabilisierung der β-Form auf etwa +40° verursachten, können wir nicht angeben.

2. Das System **Azobenzol : Stilben**[1]) erweist sich sowohl im Kontaktpräparat als auch in den Kristallisaten verschiedener Mischungen als lückenlos mischbar nach Typus I (ROOZEBOOM) (Abb. 3b). In einem Kontaktpräparat kann man das ungehinderte, in gleicher



a



b

Abb. 6. Azobenzol: Stilben. a) Die Kristallisationsfront des Stilbens wächst „isomorph“ gegen die Mischzone desselben mit Azobenzol vor. b) Nach vollständigem Erstarren kaum eine Strukturdifferenz.

optischer Orientierung erfolgende „isomorphe“ Fortwachsen deutlich beobachten (Abb. 6a). In dem erstarrten Präparat ist keine Strukturdifferenz zwischen den Kristallisaten der beiden Stoffe zu erkennen (Abb. 6b).

Gew.-% Stilben:	0	10	20	30	40	70	100
Schmelzpunkt:	68	76·5	84	91	98	112	124.

3. Ebenso konnte bei **Tolan : Stilben** lückenlose Mischbarkeit nach Typus I festgestellt werden. Bemerkenswerterweise ist Tolan,

[1]) K. BECK, Z. physik. Chem. **48** (1904) 655. BOGOJAWLENSKY und WINOGRADOW, Z. physik. Chem. **64** (1908) 253. Ausz. Z. Kristallogr. **49**, 625. HASSELBLATT (Z. anorg. allg. Chem. **89** (1914) 58) hat die Untersuchungen auch auf die Impffähigkeit ausgedehnt.

das im Habitus der α-Form des Dibenzyls mit vorherrschendem Längenwachstum nach der b-Achse näher zu stehen schien, doch dem Stilben, das ist der β-Form, analog. Der Habituswechsel der Mischkristalle läßt sich im Kontaktpräparat sehr schön verfolgen. Man erwärmt ein erstarrtes Kontaktpräparat auf etwa 70° und kühlt langsam ab. Die Kristallisationsfront des Stilbens wächst zuerst in schönen rautenförmigen Kristallen mit dem spitzen Winkel (der Richtung des bevorzugten Wachstums entsprechend) gegen die Kon-







a b c

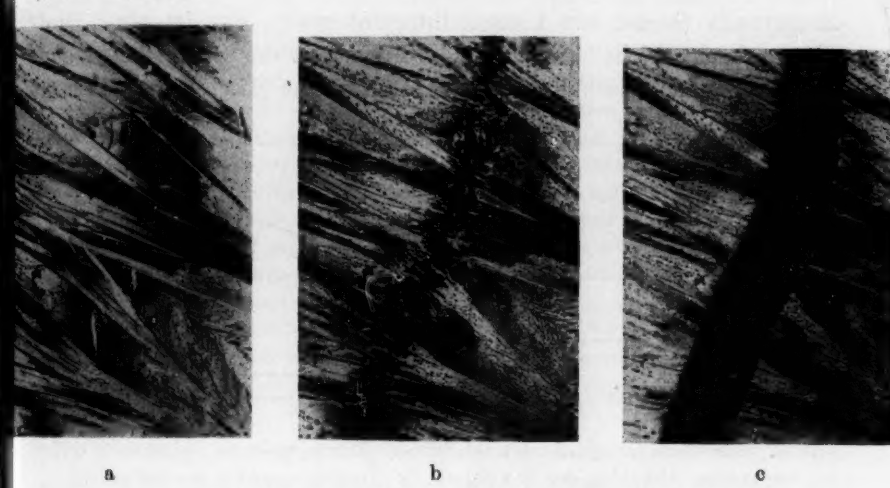
Abb. 7. Kontaktpräparat Stilben: Tolan.

a) Die Kristallisationsfront des Stilbens beginnt gegen die Schmelze von Tolan vorzuwachsen. b) Habituswechsel: Die mit der Rautenspitze (Richtung der a-Achse) gegen die Schmelze vorrückenden Kristalle wachsen plötzlich stark in der Richtung der b-Achse. c) Erstarrung beendet, scheinbare Ablenkung der Kristalllage infolge des Habituswechsels.

taktzone vor. Bei Erreichen einer bestimmten Zone tritt eine den spitzen Winkel abschneidende, der 100-Fläche entsprechende Kante auf, die sich unter verlangsamtem Wachsen immer mehr verbreitert. Plötzlich beginnen die der noch flüssigen Zone zugewendeten Teile der Kristalle seitlich, also in der Richtung der b-Achse zu wachsen. Das Kristallisat erweckt dann den Eindruck, als ob die Wachstumsrichtung in der Kontaktzone abgelenkt worden wäre (Abb. 7a, b, c). Zwischen gekreuzten Nicols erkennt man deutlich, daß die Auslöschungsrichtung in dem neu gewachsenen, „abgelenkten" Teil mit der der Ausgangskristalle übereinstimmt, daß also nur die Richtung

der größten Wachstumsgeschwindigkeit und damit der Habitus eine Änderung erfahren hat.

4. Das System **Tolan : Azobenzol** zeigt lückenlose Mischbarkeit nach Typus III. Ein durchgeschmolzenes, rasch erstarrtes Kontaktpräparat zeigt eine scheinbar einheitliche Kristallstruktur. Die Grenze der beiden Stoffe läßt sich nur an gewissen Unterschieden der Polarisationsfarben erkennen. Beim Erwärmen tritt die Kontaktzone durch Aufschmelzen des Minimumgemisches bei 54° deutlich in Erscheinung (Abb. 8a, b, c).



a b c

Abb. 8. Kontaktpräparat Azobenzol:Tolan, Typus III Roozeboom.
a) Mischzone kaum zu unterscheiden. b) Schmelzbeginn des Minimums bei 54°.
c) Kontaktzone geschmolzen 56°.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß Stilben, Azobenzol und Tolan in ihrer stabilen Form wirklich jene dreidimensionale Strukturverwandtschaft besitzen, wie sie aus den Ergebnissen der kristallographischen Messungen gefolgert wurde. Dibenzyl schließt sich diesen weitgehenden isomorphen Beziehungen nur mit einer sehr instabilen, kristallographisch unbekannten Modifikation an.

Aus diesem Verhalten des Dibenzyls war zu erwarten, daß auch Azobenzol und Tolan ähnlich wie Stilben mit α-Dibenzyl im Schmelzdiagramm keine lückenlose Mischbarkeit aufweisen werden. Die Kontaktpräparate bestätigen diese Annahme, wenn auch in den beiden noch zu beschreibenden Fällen die Mischungslücke nicht so groß ist als bei Stilben:Dibenzyl.

5. **Dibenzyl : Azobenzol** wird in der Literatur[1]) als lückenlos mischbar mit einem Minimum, also Typus III nach ROOZEBOOM, beschrieben. Das Schmelzdiagramm muß aber in dem dem reinen Dibenzyl näher liegenden Kurvenast eine Korrektur erfahren, da eine Mischungslücke zwischen 18 % und 3 % Azobenzolzusatz besteht. Diese Lücke kommt auch hier dadurch zustande, daß eine vollkommene Mischbarkeit des Azobenzols nur mit der instabilen β-Form des Dibenzyls erfolgt. Die Schmelzkurven der beiden Formen schneiden sich bei etwa 18% Azobenzolzusatz; daraus ergibt sich ein Umwandlungspunkt (besser ein Umwandlungsintervall), das ist ein „Dreiphasengleichgewicht" der α- und β-Form mit der Schmelze in dem entsprechenden Mischungsintervall. Lückenlose Mischbarkeit besteht

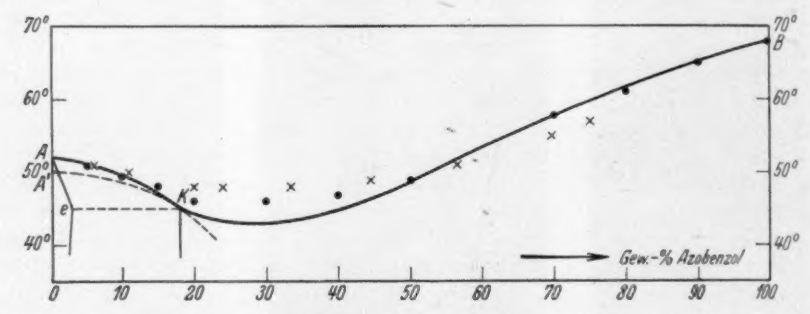


Abb. 9. Schmelzdiagramm Azobenzol : Stilben. Mischungslücke zwischen e und k bei langsamem Abkühlen der Schmelzen. × Vergleichspunkte nach PASCAL.

für die beiden Stoffe im rechten Teil nur auf dem gestrichelten instabilen Kurvenast A' bis K, wobei der Endpunkt A' als Schmelzpunkt der β-Form bei etwa 50° liegen dürfte (Abb. 9).

Es hat sich gezeigt, daß in Gemischen zwischen 14 und 18% Azobenzol, trotz Umwandlungstendenz der β- in die α-Form, doch bei den Verhältnissen der Kristallisation zwischen Deckglas und Objektträger auch die β-Form noch einigermaßen beständig ist. Es ist nicht schwierig, die dem Mischungsbereich unter 18% Azobenzolgehalt entsprechenden Mischkristalle der β-Form, das ist jener Teil, in dem bei langsamem Erstarren aus der Schmelze zwei verschiedene Kristallisationsphasen entstehen, zu erzeugen. Man erhält sie ohne weiteres bei Auflegen einer

[1]) K. BECK, Z. physik. Chem. **48** (1904) 655. BOGOJAWLENSKY und WINOGRADOW, Z. physik. Chem. **64** (1908) 253. Ausz. Z. Kristallogr. **49**, 625. HASSELBLATT (Z. anorg. allg. Chem. **89** (1914) 58) hat die Untersuchungen auch auf die Impffähigkeit ausgedehnt. A. BOGOJAWLENSKY und N. SSACHAROW, Ber. d. Naturforscherges. a. d. Univ. Jurjew (Dorpat) **15** (1906) 4. M. HASSELBLATT, Z. physik. Chem. **83** (1913) 31. P. PASCAL und L. NORMAND, Bull. Soc. chim. [4] **13** (1913) 151.

geschmolzenen Mischung auf einen Metallblock (auch bei Zimmertemperatur). Sie bilden derbstrahlige Aggregate, die dasselbe Aussehen haben wie Kristallisate aus Mischungen mit höherem Azobenzolgehalt, in welchen Mischungsbereichen auch das Schmelzdiagramm vollkommene Mischbarkeit aufweist. Von den auf diese Weise entstehenden β-Mischkristallen haben aber nur die zwischen 14 bis 18% Azobenzolgehalt eine gewisse (bis zum Schmelzbeginn) Beständigkeit; unter 14% (am besten zu beobachten bei 10%) wandeln sich die durch rasche Kristallisation entstandenen β-Mischkristalle unter Entmischungserscheinungen bald in die α-Form um, was man im Polarisationsmikroskop leicht verfolgen kann. Man gelangt also im letzten Fall, also bei einem Gehalt unter 10% Azobenzol, da die Umwandlung in die α-Form rasch erfolgt, bei der Schmelzpunktbestimmung natürlicherweise auf den oberen, von der α-Form ($F = 52°$) ausgehenden Kurvenast. Aber auch die relativ beständigeren β-Mischkristalle mit 10 bis 18% wandeln sich zum Teil schon während des Erwärmens, sicher aber beim Schmelzen in die α-Form um, deren Schmelzpunkt als der Punkt der „primären Kristallisation" ermittelt wird. Durch diese einigermaßen verschiebbaren Stabilitätsverhältnisse ist das der Mischungslücke entsprechende Doppelkristallisat nicht auf so einfache Weise wie bei Dibenzyl:Stilben nachzuweisen, wo auch bei Auflegen auf einen Metallblock bei Zimmertemperatur in weiten Mischungsbereichen immer beide Kristallisationsphasen hintereinander entstehen. Man muß zu diesem Zweck die Kristallisation aus dem Gleichgewicht (α-Form) vor sich gehen lassen und das Präparat allmählich abkühlen. Dabei wachsen die α-Kristalle zu derben Stengeln heran, während die Restschmelze bei Abkühlen unter 44° plötzlich als β-Form kristallisiert, die bei Wiedererwärmen bei 44° schmilzt. Erst unter 3% Azobenzol erfolgt auch bei dieser Art der Kristallisation die vollständige Apposition der Schmelze an die vorhandenen α-Kristalle.

Ein Kontaktpräparat gibt über die vorliegenden Verhältnisse rasch Aufschluß. Im erstarrten Zustand lassen sich deutlich zwei durch eine ziemlich scharfe Grenze getrennte kristalline Gefüge erkennen (Abb. 10a). Der rechte, aus zum Teil flächigen Kristallen bestehende Anteil ist Azobenzol, das in der Kontaktzone als Mischkristalle des Azobenzols mit β-Dibenzyl weitergewachsen ist. Letztere heben sich nur durch die verschiedenen Interferenzfarben von dem reinen Azobenzol ab. Der linke stengelige Teil besteht aus α-Dibenzyl. Beim Erwärmen schmilzt bei 43° ein Streifen in der Mischkristallzone, der dem mit 30% Azobenzolgehalt gefundenen Minimum entspricht (Abb. 10b). Zwischen 44° und 45° schmilzt der abgetrennte Anteil der Mischkristalle unter Wachsen des α-Dibenzyls. Dieser Teil der Mischzone entspricht etwa 18% Azobenzolgehalt. Beim Abkühlen eines solchen Präparates kann man häufig auch erkennen, daß aus den Stengeln des α-Dibenzyls plötzlich Rauten der Mischkristalle hervorwachsen, was beweist, daß auch α-Dibenzyl keiminduzierend auf Azobenzol wirkt.

Gew.-% Azobenzol:	0	5	10	12	15	18	20	30	40	50	70	80	90	100
Schmelzpunkt:	52	51	49·5	49	48	47	46	46	47	49	58	61	65	68.

Bei den Bestimmungen zeigte sich, daß zwischen 14 und 18% als Restkristalle beiderlei Mischkristalle, nämlich die rautenförmigen Kristalle der β-Form und die stengeligen Kristalle der α-Form übrigbleiben und nebeneinander beständig sind, was damit zu erklären ist, daß in diesem Bereich die Teilstücke der Kurven praktisch zusammenfallen.

Die mikroskopischen Bestimmungen der Punkte primärer Kristallisation für die Mischungen des Minimums bei 30% fielen gegenüber den im Kontaktpräparat gefundenen Werten stets zu hoch aus. Für die Kurve wurde als Minimum 43° an-



a



b

Abb. 10. Kontaktpräparat Azobenzol: Dibenzyl. a) Rechts Azobenzol, das gleichartig die Mischzone durchwachsen und in der Dibenzylschmelze Keiminduktion hervorgerufen hat. Die Stellen der Keiminduktion sind die Ausgangspunkte der strahligen Kristallbüschel des Dibenzyls (links). In dem zwischen diesen Punkten und dem einheitlichen Kristallisat der Mischzone liegenden Streifen hat rückläufig eine Umwandlung der zuerst durch isomorphes Fortwachsen gebildeten β-Form in die α-Form stattgefunden. b) Schmelzen des Minimums bei 43° innerhalb des einheitlichen Mischkristallisates. Bei genauem Vergleich des Randes von α-Dibenzyl mit nebenstehender Abbildung erkennt man, daß sich das Dibenzyl etwas gegen die Kontaktzone vorgeschoben hat.

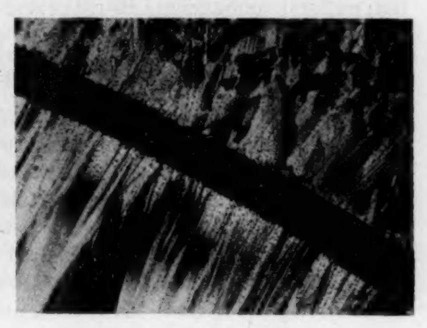
genommen, da dieser Wert außer im Kontaktpräparat auch durch eine Bestimmung des Haltepunktes einer 30%igen Mischung gefunden wurde. Als Umwandlungspunkt wurde 45° angenommen, was einen Mittelwert darstellt, da die Umwandlung nie scharf ist, sondern immer in einem Intervall erfolgt.

6. Das System **Dibenzyl : Tolan** zeigt im wesentlichen dieselben Erscheinungen. Es ist hervorzuheben, daß es in diesem Kontaktpräparat noch am ehesten gelingt, ein Weiterwachsen der β-Form von Tolan ausgehend (bei starker Unterkühlung) in der Dibenzylschmelze zu erreichen, wenn auch die Umwandlung in die α-Form sofort eintritt. In Abb. 11a zeigt α-Dibenzyl (rechts oben) eine

sekundäre, fleckige Struktur, was von der nachträglichen Umwandlung der zuerst als isomorphes Fortwachsen von Tolan aus entstandenen β-Dibenzylform herrührt. Man kann in der Abbildung an der Anordnung der Bläschen erkennen, daß ursprünglich ein strahliges, von den Stengeln des Tolans ausgehendes Kristallisat vorhanden war. Verglichen mit Stilben und Azobenzol zeigt Tolan gegenüber α-Dibenzyl die geringste keiminduzierende Wirkung. Bei vorsichtigem Erwärmen eines Kontaktpräparates erkennt man, daß auch hier der Beginn des Schmelzens noch in die Mischkristallzone fällt, also der Schnittpunkt der Kurve der α-Form etwas gegen das Dibenzyl ver-



a



b

Abb. 11. Kontaktpräparat Tolan: Dibenzyl. a) Tolan unten, Dibenzyl oben zeigt Sekundärstruktur der α-Modifikation nach der β-Form. Ursprüngliches Gefüge an der Richtung der winzigen Bläschen, die sich in der Richtung der Tolanstengel fortsetzen, kenntlich. b) Kontaktzone bei 54° geschmolzen.

schoben ist, wenn dies auch durchaus nicht so deutlich ist wie im Fall Azobenzol: Dibenzyl (Abb. 11b).

Die Schmelzkurven für die drei binären Systeme mit Tolan konnten derzeit wegen Substanzmangel noch nicht bestimmt werden, was später nachgetragen werden soll.

Von den obigen Angaben stimmen einige mit den Werten der „Liquiduskurven" von N. Pascal und L. Normand gut überein, während andere Angaben im Widerspruch mit unseren Beobachtungen stehen. Die beiden Autoren geben für Dibenzyl: Stilben neben der Liquiduskurve auch eine Soliduskurve an. Letztere ist unrichtig, da der Beginn des Schmelzens der Gemische in einem weiten Bereich wegen der Mischungslücke in diesem Temperaturgebiet immer zwischen 53° bis 55° erfolgt.

Für das System Dibenzyl: Tolan wird von den genannten Autoren eine kontinuierlich ansteigende Schmelzkurve (Typus I) angegeben. Diese Angabe kann nicht stimmen, da ein Blick auf ein erwärmtes Kontaktpräparat (Abb. 11b) zeigt, daß in der Mischzone ein Minimum vorhanden ist; es liegt in diesem Fall 9° unterhalb des Schmelzpunktes des Dibenzyls, ist also nicht ganz leicht zu übersehen. Eine vollständige Beurteilung der Unterschiede unserer und der PASCALschen Angaben kann erst nach vollständiger Aufstellung aller sechs Diagramme erfolgen.

So schwierig es anfangs schien, unsere eigenen Beobachtungen mit den widersprechenden Literaturangaben in Einklang zu bringen, so leicht ist es bei Kenntnis der Sachlage, sich durch einige Versuche von der Richtigkeit unserer Beobachtungen und deren Deutung zu überzeugen.

Man geht am geeignetsten von dem Paar Stilben: Azobenzol aus, indem man an einem Kontaktpräparat das isomorphe Durchwachsen der Stilbenkristalle in der Azobenzolschmelze verfolgt. Man achte auf die Ausbildung spitzer Rautenformen (gekreuzte Nicols!). Beim nochmaligem Erwärmen sieht man den Schmelzprozeß im reinen Azobenzol beginnen und allmählich in der Kontaktzone gegen Stilben ansteigen (Typus I) (Abb. 6a, b). Für den zweiten Versuch wählt man Azobenzol: Tolan; man schmilzt das Präparat vollständig durch und läßt rasch durch Auflegen auf einen Metallblock erstarren. Im Polarisationsmikroskop kann man die Grenze der beiden Stoffe nur an Farbunterschieden und nicht an der Struktur erkennen. Beim Erwärmen schmilzt aber bei 54° ein Streifen der Mischzone durch (Typus III) (Abb. 8a, b, c).

Ein drittes Kontaktpräparat Stilben: Dibenzyl erwärmt man auf 60° und beobachtet den Erstarrungsvorgang zwischen gekreuzten Nicols. Hat man das Kontaktpräparat nach Einbringen des Dibenzyls nicht mehr durchgeschmolzen, sondern betrachtet sofort den Erstarrungsvorgang, so sieht man in der Regel an der ganzen Front neue Kristalle aufschießen, die eine andere kristallmorphologische Struktur als das Stilben besitzen und α-Dibenzyl darstellen. Die Mischzone ist nämlich noch so schmal, daß nur der Vorgang der Keiminduktion, ohne den Zusammenhang zu erkennen, in Erscheinung tritt (Abb. 4). Besseren Einblick in das gegenseitige Verhalten gibt ein etwa 1 Minute im vollständig geschmolzenen Zustand belassenes Kontaktpräparat. Dann kühlt man rasch ab (Metallblock), wobei Stilben bald zur Kristallisation kommt. Unter 60° wächst die Stilbenfront oft in schönen Rauten gegen die Kontaktzone vor; plötzlich (bei 52°) entstehen Herde von Dibenzyl (α-Form), manchmal im Gesichtsfeld von dem Ende oder auf der Fläche einer Raute aufschießend, die rasch die ganze Dibenzylschmelze zum Erstarren bringen (Abb. 1). Bei einigen Versuchen am gleichen Präparat wird es auch gelingen, einen solchen neu entstehenden Herd zu Gesicht zu bekommen. In der Kontaktzone ist der zweiphasige Charakter des Kristallisates deutlich zu erkennen. Bei neuerlichem Erwärmen beginnt bei 52° das Schmelzen im reinen Dibenzyl und schreitet gegen die Kontaktzone vor. Bei 55° schmelzen die als Auflage über den Rauten von Stilben liegenden Dibenzylkristalle ab, wobei meist

deutlich ein Wachsen der benachbarten Rauten zu erkennen ist. Wenn man rechtzeitig die Heizung ein- und ausschaltet, kann man das „Dreiphasengleichgewicht" zwischen der Schmelze und den beiden Kristallarten einstellen und weiter beobachten, daß bei geringem Steigen der Temperatur das Dibenzyl schmilzt und die Rauten des Stilbens wachsen, während beim Sinken der Temperatur das Umgekehrte eintritt.

Als nächstes nimmt man eine beliebige Mischung von Dibenzyl und Stilben, schmilzt durch und beobachtet den Erstarrungsvorgang unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols. Die erste Kristallisationsphase besteht aus flächenhaften Stilbenmischkristallen, über die sich alsbald die zweite Phase als stengeliges Aggregat von α-Dibenzyl ausbreitet. Erwärmt man wieder, so erkennt man mühelos den Schmelzbeginn des als zweite Phase ausgeschiedenen stengeligen Aggregates bei 53° bis 55°. Das gleiche Präparat schmilzt man nochmals durch und legt es auf einen eisgekühlten Metallblock. Zwischen gekreuzten Nicols erkennt man dann, daß sich ein vollkommen einheitliches Aggregat von Mischkristallen mit den kristallmorphologischen Eigenschaften des Stilbens gebildet hat. Sie enthalten das Dibenzyl in der β-Form. Aber schon sehr bald, oft nach wenigen Sekunden, tritt in den bei gewöhnlicher Temperatur unbeständigen Mischkristallen Entmischung ein.

Zur Erkennung der gegenseitigen Beziehung der α- und β-Mischkristalle wählt man am besten eine Mischung zwischen 5 und 10% Stilben. Das durchgeschmolzene Präparat wird zum Erstarren gebracht und wieder erwärmt. Das im allgemeinen stengelige Aggregat (α-Form) beginnt bei 53° bis 55° zu schmelzen unter gleichzeitiger Ausscheidung von Rauten (Stilbenmischkristalle der β-Form). Bei rechtzeitigem Abschalten der Heizung kann man das „Dreiphasengleichgewicht" bei 55° finden (Abb. 5a, b, c).

Ein Kontaktpräparat Dibenzyl:Azobenzol läßt man ebenfalls etwa 1 Minute in geschmolzenem Zustand liegen, dann läßt man rasch auf einem kalten Metallblock erstarren (Abb. 10a). Die Mischzone ist nur an den abweichenden Interferenzfarben, nicht aber am Kristallgefüge von dem Azobenzol abzugrenzen. Auf der anderen Seite jedoch ist ein scharfer Unterschied in der Kristallstruktur (α-Dibenzyl) kenntlich. Beim Erwärmen schmilzt bei 43° ein Streifen der Mischzone (Abb. 10b), bald darauf der Rest derselben. Um den Stabilitätswechsel der beiden Modifikationen zu studieren, wählt man am besten eine Mischung mit 15% Azobenzol, schmilzt durch und kühlt rasch ab. Das stengelige Aggregat sieht fast so aus wie reines Azobenzol. Beim Erwärmen tritt stellenweise Umwandlung ein; während des Schmelzens (zwischen 43° bis 45°) fallen schöne derbe Kristalle vom α-Dibenzylcharakter aus, die erst später schmelzen. Um die instabile Modifikation des reinen Dibenzyls zu erhalten, muß man die Schmelze auf einen in einer Kältemischung liegenden Block legen. Überträgt man das erstarrte Präparat auf ein Mikroskop und beobachtet sofort, so kann man meist den Umwandlungsvorgang noch verfolgen.

Es ist kaum möglich, „kombinierte" Schmelzkurven, wie sie infolge verschiedener Beständigkeit mehrerer Modifikationen bei den drei oben beschriebenen binären Systemen mit Dibenzyl bei der Schmelzpunktbestimmung erhalten werden, auf andere Weise als durch mikroskopische Methoden zu klären. Selbst bei Kenntnis der Sachlage wäre auch die sorgfältigste Interpolation kaum imstande,

den Ort der in obigen Fällen sehr ungünstig liegenden Umwandlungspunkte festzustellen. Das Erkennen der Verhältnisse ruht in diesen Fällen neben der in erster Linie richtunggebenden Beobachtung im Kontaktpräparat insbesondere auf der mikroskopischen Beurteilung der beim Schmelzen übrigbleibenden Restkristalle. Dies wird deshalb besonders erwähnt, weil nicht selten in der Literatur „nur mikroskopische Ergebnisse“ als nicht vollwertig beurteilt werden. Die Bemühungen, das Mikroskop als Untersuchungsmethode in die Chemie einzuführen, sind sehr alt und wurden insbesondere von O. LEHMANN[1]), der außerdem das erste Heizmikroskop verwendete, betrieben. O. LEHMANN war allerdings mit seinen Methoden seiner Zeit weit voraus, seine Entdeckungen wurden in der Folgezeit lange nicht in dem gebührenden Maße beachtet. Viele seiner Angaben wurden in der späteren Zeit immer wieder „neu entdeckt“, und doch findet man in LEHMANNschen Werken eine unerhörte Fülle von Beobachtungen, die auch bis heute fast ungenutzt geblieben sind. Auch wir fanden erst vor kurzem, daß bereits O. LEHMANN thermische Analyse im heizbaren Mikroskop betrieben hat und dabei auch eine unserer Kontaktmethode ähnliche Arbeitsweise zur Untersuchung der Beziehungen zweier Stoffe verwendet hat (siehe auch BERNAUER[2])). Die Methoden wurden weder von ihm noch in der Folgezeit zu systematischen Untersuchungen herangezogen und blieben, da auch die Einbürgerung des Mikroskopes in der Chemie bis heute nicht gelungen ist, mehr oder weniger unbeachtet.

Wenn D. VORLÄNDER[3]) im Jahre 1907 von dem heizbaren Polarisationsmikroskop schreibt, daß „dessen Gebrauch zwar vor mehr als 15 Jahren von O. LEHMANN empfohlen wurde, dem Chemiker aber fremd blieb“, so hat dieser Satz im allgemeinen auch heute noch nach weiteren 34 Jahren Gültigkeit.

Erst in allerletzter Zeit werden mikroskopische Untersuchungsgänge allmählich neben den anderen chemischen Arbeitsweisen zur Charakterisierung und Identifizierung der Stoffe herangezogen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

[1]) O. LEHMANN, Molekularphysik. Leipzig 1888. Das Kristallisationsmikroskop. Braunschweig 1910. [2]) F. BERNAUER, Gedrillte Kristalle. Berlin 1929. [3]) D. VORLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1429.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Universität.

Der Chemismus der Wärmepolymerisation des Styrols.

Die Polymerisationsbeeinflussung durch methylierte *p*-Benzochinone und Chloranil.

Von

J. W. Breitenbach und **H. L. Breitenbach.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 42.)

Die Wärmepolymerisation des Styrols wird durch Chinone in charakteristischer Weise beeinflußt. Dieser Chinoneffekt besteht in einer Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Kettenlänge der Polymerisate. Das Chinon wird dabei in die Hydrochinonstufe übergeführt; zum Teil wird es als Hydrochinon gefunden.

Es ist die Annahme gerechtfertigt, daß zwischen dem Chinon und der wachsenden Polystyrolkette eine chemische Reaktion stattfindet, bei welcher die letztere ihre Wachstumsfähigkeit verliert. Zwischen der Geschwindigkeit dieser Reaktion und dem Oxydationspotential der verwendeten Chinone besteht derselbe gesetzmäßige Zusammenhang, der von O. Dimroth für die Geschwindigkeit einer Reihe von Dehydrierungsreaktionen durch Chinone und dem Oxydationspotential der betreffenden Chinone gefunden wurde.

Als Polymerisationschemismus wird die Lockerung eines Wasserstoffatoms des Monostyrols zur Diskussion gestellt.

Einleitung.

Der Chemismus der Wärmepolymerisation des Styrols ist trotz der verhältnismäßig intensiven Bearbeitung, die dieses Problem erfahren hat, in vielen wesentlichen Punkten noch nicht geklärt. Das liegt daran, daß eine genauere Charakterisierung der Reaktionsprodukte, der hochpolymeren Styrole, auf große Schwierigkeiten stößt. Da man durch Polymerisation in Lösung die Möglichkeit hat, die mittlere Kettenlänge der Polymerisate herabzusetzen, kann man versuchen, dieser Schwierigkeit aus dem Weg zu gehen. Man wählt eine Verdünnung, bei der die entstehenden Polymerisate so niedrigmolekular sind, daß sie einer Behandlung mit den normalen Arbeitsmethoden zugänglich werden.

Nach den Angaben von Suess, Pilch und Rudorfer[1]) schien als Lösungsmittel für diesen Zweck zunächst Tetrachlorkohlenstoff

---

[1]) H. Suess, K. Pilch und H. Rudorfer, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 361.

am geeignetsten. Eine genauere Untersuchung[1]) zeigte aber, daß zwischen Tetrachlorkohlenstoff und polymerisierendem Styrol eine chemische Reaktion stattfindet, bei der Chlorwasserstoff gebildet wird. Die Bildung der niedrig-molekularen Produkte ist kein reiner Verdünnungseffekt, sondern wird hauptsächlich durch den Chlorwasserstoff bewirkt. Es gelang zwar auch, in indifferentem Medium niedrigmolekulare Polymerisate zu erhalten[2]), doch war die notwendige Verdünnung so groß, daß es schwierig erscheint, hier zu genügend genauen kinetischen Ergebnissen zu kommen.

Eine weitere Möglichkeit, näheren Einblick in den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, besteht darin, daß man den Polymerisationsvorgang durch Zusatz von chemisch wirksamen Stoffen beeinflußt. Man kann so entweder eine Beschleunigung oder eine Verzögerung gegenüber der ungestörten Reaktion erreichen. Uns erschien von vornherein die Polymerisationsverzögerung als aussichtsreicher, da man annehmen kann, daß hierbei tatsächlich ein bei der thermischen Polymerisation bestehender Mechanismus beeinflußt wird, während sich der Mechanismus einer Beschleunigung ja grundsätzlich von dem der thermischen Reaktion unterscheiden kann.

Unter den vielen Stoffen, denen eine verzögernde oder verhindernde Wirkung auf die Polymerisation des Styrols zugeschrieben wird, ragen an Wirksamkeit die mehrwertigen Phenole hervor und unter diesen ist das Hydrochinon das praktisch am meisten benutzte. Es konnte schon früher gezeigt werden[3]), daß die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf der Aufhebung der durch Luftsauerstoff hervorgerufenen Polymerisationsbeschleunigung beruht. Weiter konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz dazu eine Beeinflussung der rein thermischen Polymerisation durch das *p*-Benzochinon zu erreichen ist. Dabei wird dieses zum Teil in Hydrochinon umgewandelt[4]), nimmt also Wasserstoff aus dem zur Polymerisation angeregten Styrol auf.

Von O. DIMROTH[5]) und seinen Mitarbeitern wurde bei einer Reihe von Dehydrierungsreaktionen durch Chinone nachgewiesen,

[1]) J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER und E. ABRAHAMCZIK, Öst. Chem.-Ztg. **41** (1938) 182. J. W. BREITENBACH und A. MASCHIN, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 175.
[2]) J. W. BREITENBACH, Naturwiss. **29** (1941) 708, 784.
[3]) J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER und K. HOREISCHY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1438.
[4]) J. W. BREITENBACH und K. HOREISCHY, Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941) 1386.
[5]) O. DIMROTH, Angew. Chem. **46** (1933) 571; **51** (1938) 404. Einzelheiten in zahlreichen Würzburger Dissertationen der Jahre 1923 bis 1938.

daß die Geschwindigkeit dieser Reaktionen in einer einfachen Beziehung zum Oxydationspotential E der betreffenden Chinone steht. Wenn diese DIMROTHsche Beziehung

$$\log k = \text{const} + mE$$

auch bei der Reaktion mit dem polymerisierenden Styrol zutrifft, so bietet sich hier eine Möglichkeit zur gesetzmäßig variierbaren Beeinflussung des Polymerisationsvorganges, die in theoretischer wie praktischer Hinsicht von grundlegender Wichtigkeit sein kann.

Um einen ersten Überblick zu gewinnen, wurden in der vorliegenden Arbeit einige Vertreter der *p*-Benzochinonreihe untersucht und zwar neben dem Benzochinon selbst zunächst Chloranil (Tetrachlorchinon), das bei chemisch doch sehr verschiedener Zusammensetzung ein dem Benzochinon ähnliches Potential hat; dann Mono-, *p*-Di-, Tri- und Tetramethylchinon[1]), bei denen eine besonders regelmäßige Abnahme des Potentials mit der Substitution des Wasserstoffs durch Methyl vorhanden ist.

Tabelle 1.

Chinon	E_E^{20} mV	E_B mV
Tetramethylchinon .	−239	—
Trimethylchinon ...	−174	—
p-Dimethylchinon .	−113	−107
Methylchinon	− 55	− 58
p-Benzochinon	0	0
Tetrachlorchinon ...	+ 14	+ 31

Die Tabelle 1 gibt die Potentiale der verwendeten Chinone nach O. DIMROTH in Eisessig bei 20° E_E^{20} [2]) bezogen auf Benzochinon = 0. Bei unseren Versuchen handelt es sich um Lösungen der Chinone in Styrol. Wenn wir unsere Reaktionsgeschwindigkeiten mit den DIMROTHschen Potentialmessungen vergleichen, vernachlässigen wir den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage des Gleichgewichts, insbesondere auf die Abstufung der Potentialwerte. Die in der letzten Spalte angeführten Potentiale, die KVALNES[3]) aus der polari-

[1]) Di-, Tri- und Tetramethylchinon wurden uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Doz. Dr. K. DIMROTH zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. [2]) Die Zahlenwerte für die methylierten Chinone verdanken wir einer Mitteilung von K. DIMROTH; der für Chloranil ist der Dissertation von FRITZ KOHLER, Würzburg 1933 entnommen. [3]) D. E. KVALNES, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 670. W. H. HUNTER und D. E. KVALNES, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2869.

metrischen Messung des Gleichgewichts mit *d*-Campher-10-Sulfonyl-*α*-Naphthochinon in Benzollösung berechnet hat, zeigen, daß wir dadurch keinen allzu großen Fehler begehen. Weiter liegen unsere Reaktionstemperaturen weitaus höher als die der Potentialmessungen. Wie aber H. Kessler[1]) festgestellt hat, sind die Temperaturkoeffizienten der Potentiale der methylierten Chinone in Eisessig klein und weichen nicht sehr voneinander ab.

Versuche.

Das verwendete Styrol, das uns in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie AG. Hauptlaboratorium Ludwigshafen am Rhein, zur Verfügung gestellt wurde, wurde vor der Verwendung im Vakuum unter Stickstoff fraktioniert. Seine Reinheit wurde durch den Brechungsindex kontrolliert, $n_D^{20} = 1{\cdot}5460$; es enthält weniger als 0·1% an Fremdsubstanz (Äthylbenzol). Die verschiedenen Chinone, die wir in best erhältlicher Reinheit bezogen, wurden kurz vor der Verwendung im Vakuum unter Stickstoff sublimiert. Die Reaktionsmischungen wurden im Hochvakuum in Gefäße aus Jenaer Glas eingeschmolzen, im Luftthermostaten mit elektrischer Heizung und Temperaturregulierung (±0·1°) durch die gewünschte Zeit auf der Reaktionstemperatur gehalten. Das nach der Reaktion noch vorhandene Chinon wurde colorimetrisch bestimmt. Die colorimetrische Messung wurde in einem Eintauchcolorimeter nach Duboscq vorgenommen. Im Falle des Benzochinons wurde in einigen Fällen die Menge des gebildeten Hydrochinons bestimmt, und zwar durch zweimaliges Ausschütteln mit Wasser und jodometrische Titration nach Kolthoff[2]). Der Polymerisationsumsatz wurde durch Abdestillieren des nicht umgesetzten Styrols im Vakuum bestimmt. An den Polymerisaten wurden Viscositätsmessungen in Toluollösung in einem Ostwaldschen Viscosimeter ausgeführt. Die Durchflußzeit für 0·5 cm³ reines Toluol war 150 Sekunden, die der Lösungen lag zwischen 160 und 190 Sekunden. Aus den Viscositätsmessungen wurde der Quotient aus spezifischer Viscosität und Konzentration des Polymeren in Gramm pro Liter berechnet, den wir nach dem Vorschlag von A. Matthes[3]) als Grundviscosität (*gv*) bezeichnen.

Zunächst wurden einige Versuche mit *p*-Benzochinon in dem verhältnismäßig großen Temperaturintervall von 60° bis 150° C

---

[1]) H. Kessler, Diss. Würzburg 1935. [2]) I. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45** (1926) 745. [3]) A. Matthes, Angew. Chem. **54** (1941) 517.

Tabelle 2.
Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von *p*-Benzochinon.

Temp. °C	Mole Chinon/Mol Styrol	Reaktionsdauer Stunden	Chinonumsatz			Nichtflüchtiges Reaktionsprodukt % des Reaktionsgemisches
			% Chinon	pro Mol Styrol	pro Mol Styrol pro Stunde	
60	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	135	42	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·16
	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	135	37	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·17
	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$	135	30	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·23
100	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	6·83	81	$8{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	0·58
	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	6·83	68	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	0·40
110	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	5·0	100[1])	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	6·87
	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	3·67	81	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	0·65
	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$	5·0	67	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	1·14
	$5{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	18	100[1])	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	20·0
130	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	0·83	73	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	0·65
	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$	1·55	95	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	1·42
	$5{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	4·0	100[1])	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	13·6
	$5{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	5·05	100[1])	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	18·7
140	$5{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	1·33	60	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	1·55
150	$5{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	1·0	100[1])	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	3·95

ausgeführt, und zwar mit $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mole Chinon pro Mol Styrol.

Man kann aus den Zahlen in Spalte 6 entnehmen, daß keine ausgeprägte Abhängigkeit des Chinonumsatzes von der Chinonkonzentration vorhanden ist. Das deutet darauf hin, daß diese Geschwindigkeit im wesentlichen durch die Aktivierungsgeschwindigkeit des Styrols bestimmt ist. In einigen Fällen wurde die Menge des gebildeten Hydrochinons bestimmt. Sie betrug zwischen 8 und 38% des umgesetzten Chinons. Da die Frage noch nicht geklärt ist, ob bei der eigentlichen Stabilisierungsreaktion das Chinon völlig in Hydrochinon umgewandelt wird, kann man aus diesen Zahlen hier noch nicht mit Sicherheit auf das Auftreten von Nebenreaktionen (Addition) zwischen Chinon und Styrol schließen. Diese treten aber mit steigender Chinonkonzentration jedenfalls mehr in den Vorder-

[1]) Der 100% ige Chinonumsatz war schon vor Ablauf der angegebenen Versuchsdauer erreicht. Die in Spalte 6 angegebene Zahl ist daher als Mindestwert aufzufassen.

grund, wie Versuche bei noch wesentlich höheren Chinonkonzentrationen zeigten, bei denen wir dunkelgefärbte, nicht weiter untersuchte Produkte erhielten. Solche Versuche wurden auch von KERN und FEUERSTEIN[1]) ausgeführt. Die von diesen Autoren daraus auf den Polymerisationsmechanismus gezogenen Schlüsse sind aber, wie unsere weiteren Versuche zeigen, nicht stichhaltig.

Die in Spalte 7 angeführten Zahlen bedeuten keine reinen Polymerisationsumsätze. Abgesehen von den Produkten der noch ungeklärten Nebenreaktionen, enthalten sie zum Teil noch Chinon und Hydrochinon, deren Menge bei den verhältnismäßig kleinen Umsätzen und großen Chinonanfangskonzentrationen hier noch ernstlich ins Gewicht fallen können. Es wurde deshalb auch von Viscositätsmessungen abgesehen. Mit vollständigem Chinonumsatz steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark an, ein weiterer Beweis dafür, daß das gebildete Hydrochinon keinen Einfluß auf die Polymerisation hat.

Als nächstes Chinon wurde Chloranil untersucht. Beim Lösen des Chloranils in Styrol wurde die auffällige Beobachtung gemacht, daß die Lösung im Gegensatz zu den hellgelben Benzochinonlösungen tief orange gefärbt war. Einige orientierende Versuche ergaben, daß diese Färbung für solche Kohlenwasserstoffe, die eine zum Benzolring konjugierte Doppelbindung tragen, charakteristisch ist. So ist die Lösung des Chloranils in Inden rot, während seine Lösungen in Äthylbenzol und Hydrinden ungefähr die gleiche gelbe Farbe wie die Benzochinonlösung zeigen. Auch das gesättigte und ungesättigte Distyrol geben verschiedene Färbung. Systematische Extinktionsmessungen werden durchgeführt.

Tabelle 3.
Polymerisation des Styrols in Gegenwart von Chloranil.

Temp. °C	Mole Chloranil/Mol Styrol	Dauer Stunden	Chloranilumsatz		Polymerisationsumsatz
			in % Chloranil	pro Mol Styrol pro Stunde	
70	$5{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	65	64	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·10
90	$5{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	15·1	91	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	0·23
	$9{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	15·1	59	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	0·14
110	$5{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	2·6	86	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	0·21
	$9{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	5·2	90	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	0·35

[1]) W. KERN und K. FEUERSTEIN, J. prakt. Chem. N. F. 158 (1941) 186.

Ein Vergleich mit dem Benzochinon (bei 110°) zeigt, daß die beiden Stoffe sich tatsächlich sehr ähnlich verhalten. Dem etwas höheren Potential des Chloranils entsprechend ist der Polymerisationsumsatz etwas geringer. Hingegen spricht der geringere Chinonumsatz dafür, daß hier weniger oder keine chloranilverbrauchenden Nebenreaktionen stattfinden; deshalb ist wohl das Chloranil die geeignete Substanz, zum Studium der Verhältnisse, bei starker Polymerisationsbeeinflussung. Zunächst galt es aber, diese Beeinflussung über einen größeren Potentialbereich zu verfolgen. Geeignet hierzu erschienen uns die methylierten *p*-Benzochinone, die eine besonders regelmäßige Potentialabstufung zeigen. Um den zu untersuchenden Effekt möglichst rein zu erhalten, wurde in sehr verdünnter Lösung gearbeitet. Die Extinktion der Lösungen war daher entsprechend klein und die colorimetrische Bestimmung des Chinons nicht sehr genau und daher auch die diesbezüglich mitgeteilten Zahlen.

Tabelle 4. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart methylierter *p*-Benzochinone bei 90° C. $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Chinon pro Mol Styrol.

Chinon	Reaktionsdauer Stunden	Polymerisationsumsatz %	Grundviscosität der Polymerisate	Chinonumsatz %
Benzochinon	7·5	0·27	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	73
Methylchinon . . .	7·5	0·52	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	64
	10·0	0·84	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$	84
Dimethylchinon . .	7·5	1·12	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	57
	12·3	2·27	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$	74
	17·0	4·96	$3{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$	90
Trimethylchinon .	7·5	1·50	$2{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$	29
	24	6·92	$2{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$	85
	27	9·4	$7{\cdot}05 \cdot 10^{-2}$	—
Tetramethylchinon	7·5	5·4	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-1}$	—
	27	18·1	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-1}$	10
	48	29·0	—	20

Diese Versuche zeigen wohl mit überzeugender Deutlichkeit die Abhängigkeit des Ausmaßes der Polymerisationsbeeinflussung vom Oxydationspotential des Chinons. Mit sinkendem Oxydationspotential sinkt die Geschwindigkeit des Chinonumsatzes und steigt die der Polymerisation und die Grundviscosität der Polymerisate.

Schließlich wurden im Falle des Tetramethylchinons, in dessen Gegenwart schon typisch hochmolekulare Produkte entstehen, einige Versuche über die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Grundviscosität der Polymerisate von der Chinonkonzentration angestellt.

Tabelle 5. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetramethylchinon bei 90° C.

Mole Tetramethylchinon/Mol Styrol	Reaktionsdauer Stunden	Polymerisationsumsatz %	Grundviscosität
1·7 · 10⁻³	27	11·4	6·03 · 10⁻²
9·1 · 10⁻⁴	25	14·0	8·8 · 10⁻²
5·0 · 10⁻⁴	27	18·1	1·21 · 10⁻¹
0	4	4·11	2·01 · 10⁻¹
0	25	25·9	—

Die Angaben in den letzten beiden Zeilen der Tabelle beziehen sich auf die Polymerisation des reinen Styrols.

Angesichts dieser regelmäßigen Beziehungen ist es wohl nicht verfrüht, konkrete Vorstellungen über Chemismus und Kinetik zu entwickeln, um weitere Versuche möglichst zielbewußt ausführen zu können.

Diskussion.

Der formalen Behandlung, die wir im folgenden geben, liegt nur die durch die Versuche bewiesene Annahme zugrunde, daß die wachsende Polystyrolkette in einer chemischen Reaktion mit dem Chinon ihre Wachstumsfähigkeit verliert, und daß diese Reaktion in Bezug auf die wachsende Kette und das Chinon von der ersten Ordnung ist.

Daneben berechtigen uns die beschriebenen Versuche doch auch, neben dem allgemein angenommenen Radikalkettenmechanismus der Polymerisation hier die Lockerung einer Kohlenstoffwasserstoffbindung als Polymerisationschemismus zur Diskussion zu stellen.

Der Primärvorgang der Polymerisation besteht also in der Lockerung eines Wasserstoffatoms. Es kommt nur eines der an einem Äthylenkohlenstoff gebundenen in Frage. Wenn man aus der bekannten Struktur des ungesättigten Distyrols einen Schluß ziehen darf, so ist es eines der beiden zunächst gleichwertigem am unsubstituierten Kohlenstoff.

Da wir vorerst nur Versuche mit unverdünntem Styrol betrachten, bei sehr geringem Styrolumsatz, können wir die Konzentrationsänderung des einen Reaktionsteilnehmers, eben des Styrols, außer acht lassen und in die betreffende Geschwindigkeitskonstante einbeziehen. Wir setzen also für die Bildungsgeschwindigkeit v_1 dieser aktivierten Styrolmolekel an:

$$v_1 = dc^*/dt = k_1. \tag{1}$$

c^* ist die Konzentration der aktivierten Styrolmolekel in Mol pro Liter.

Als Start der Wachstumsreaktion nehmen wir die Addition einer aktivierten Molekel an eine normale Styrolmolekel an:

$$C_6H_5CH = CHH^* + C_6H_5CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5CH = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2H^*,$$

während das weitere Wachstum nach:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2H^* + C_6H_5CH = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH - (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_{n+1} \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2H^*$$

verlaufen wird. Hiernach wird also das gelockerte Wasserstoffatom von einer Styrolmolekel zur anderen entlang der wachsenden Kette weitergegeben. Wir machen die Annahme, daß die Geschwindigkeit v_2 dieses Vorganges von der Länge der wachsenden Kette unabhängig ist und setzen

$$v_2 = k_2 c^*. \tag{2}$$

Da auch bei der rein thermischen Polymerisation scharf definierte mittlere Kettenlängen auftreten, muß man weiter annehmen, daß die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoff—Wasserstoffbindung verlorengehen kann. Für die Geschwindigkeit v_3 dieser Abbruchsreaktion setzen wir

$$v_3 = - dc^*/dt = k_3 c^*. \tag{3}$$

Machen wir die Annahme, daß auf jeden gebildeten Keim eine polymere Molekel entsteht, so ergibt sich der mittlere Polymerisationsgrad $\overline{P}$ des Reaktionsproduktes als Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit v_P und Aktivierungsgeschwindigkeit:

$$\overline{P} = v_P/k_1. \tag{4}$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit, das ist: die Geschwindigkeit, mit der das Monomere verbraucht wird, ist bei der Größe der beob-

achteten mittleren Kettenlänge durch die Wachstumsgeschwindigkeit gegeben.

$$v_P = dc_P/dt = v_2. \qquad (5)$$

c_P ist die Konzentration des Polymeren in Grundmolen pro Liter. Aus (1) und (4) folgt:

$$\overline{P} = k_2 c^*/k_1. \qquad (6)$$

Für c^* erhalten wir in der üblichen Weise durch Gleichsetzen von (1) und (3)

$$c^* = k_1/k_3. \qquad (7)$$

Aus (5) und (7) folgt

$$v_P = k_1 \cdot k_2/k_3. \qquad (8)$$

Aus (6) und (7)

$$\overline{P} = k_2/k_3. \qquad (9)$$

Setzt man nun dem polymerisierenden System ein Chinon zu, so ist wohl eine am aktivierten H-Atom einsetzende Dehydrierung als seine Wirkung am wahrscheinlichsten, also folgende Reaktionen (formuliert für Benzochinon):

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2H^* + C_6H_4O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = CH_2 + C_6H_4O_2H_2 \qquad \text{oder}$$

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2H^* + C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + C_6H_4O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH - (\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2)_n - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} + C_6H_4O_2H_2.$$

Aus einer wachsenden Kette oder einem Reaktionspaar, die ohne Anwesenheit des Chinons den nächst höheren Polymerisationskeim liefern würden, entsteht also unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen eine nicht mehr wachstumsfähige Verbindung. Welche Reaktion wirklich stattfindet, könnte durch weitere Versuche bestimmt werden. Jedenfalls muß man die Möglichkeit einer solchen stabilisierenden Dehydrierung nun auch für den Abbruch der Wachstumsreaktion im reinen Styrol in Betracht ziehen, wobei also Äthylbenzol entstehen würde.

Für die Geschwindigkeit v_3' der Reaktion mit dem Chinon setzen wir

$$v_3' = k_3' c^* c_{Ch}. \qquad (10)$$

c_{Ch} ist die Konzentration des Chinons in Mol pro Liter. Aus (1), (3) und (10) folgt

$$c^* = k_1/(k_3 + k_3' c_{Ch}). \qquad (11)$$

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit v_P' und den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}'$ bei Gegenwart eines Chinons ergibt sich aus (4) und (11)

$$v_P' = \frac{k_1 k_2}{k_3 + k_3' c_{Ch}}, \tag{12}$$

aus (6) und (11)

$$\overline{P}' = \frac{k_2}{k_3 + k_3' c_{Ch}}. \tag{13}$$

Die Geschwindigkeit, mit der das Chinon umgesetzt wird, ist gegeben durch (7). Daraus erhält man mit (11)

$$v_3' = -\frac{dc_{Ch}}{dt} = k_3' \frac{k_1 c_{Ch}}{k_3 + k_3' c_{Ch}}. \tag{14}$$

Dadurch, daß wir verschiedene Chinone zusetzen, können wir die Größe k_3' variieren. Wenn wir annehmen, daß wir es nach O. Dimroth mit einer kinetisch homologen Reihe zu tun haben, können wir eine lineare Beziehung zwischen $\log k_3'$ und dem Oxydationspotential der Chinone erwarten.

Durch Umformung erhalten wir aus (8) und (12):

$$\frac{1}{v_P'} - \frac{1}{v_P} = k_3' \frac{c_{Ch}}{k_1 k_2} \tag{15}$$

und daraus schließlich für eine bestimmte Chinonkonzentration

$$\log\left(\frac{1}{v_P'} - \frac{1}{v_P}\right) = \text{const} + mE. \tag{16}$$

Ebenso ergibt sich aus (13)

$$\frac{1}{\overline{P}'} - \frac{1}{\overline{P}} = k_3' \frac{c_{Ch}}{k_2} \tag{17}$$

und

$$\log\left(\frac{1}{\overline{P}'} - \frac{1}{\overline{P}}\right) = \text{const} + mE. \tag{18}$$

Wollen wir zunächst (13) auf die Versuche bei 90° und $5 \cdot 10^{-4}$ Mole Chinon pro Mol Styrol anwenden, so müssen wir aus den gemessenen Umsätzen das v_P' für die Anfangskonzentration berechnen. Hierzu machen wir die vereinfachende Annahme, daß die Geschwindigkeit der thermischen Abbruchsreaktion neben der mit dem Chinon vernachlässigt werden kann, d. h. daß $k_3 \ll k_3' \cdot c_{Ch}$. Diese Vernachlässigung trifft für das Tetramethylchinon sicher nicht zu und deshalb wollen wir dieses auch nicht in die folgende Betrachtung mit einbeziehen. Wir erhalten aus (12)

$$v_P' = \frac{k_1 k_2}{k_3' c_{Ch}}, \tag{19}$$

aus (14)

$$v_3' = k_1. \tag{20}$$

Die Konzentration des Chinons zur Zeit t $c_{Ch,t}$ in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration $c_{Ch,O}$ ist nach (20)

$$c_{Ch,t} = c_{Ch,O} - k_1 t. \tag{21}$$

Aus (19) und (21) ergibt sich die Konzentration des Polymeren zur Zeit t $c_{P,t}$ in Grundmolen pro Liter:

$$c_{P,t} = \frac{k_2}{k_2'} \ln \frac{c_{Ch,O}}{c_{Ch,t}}. \tag{22}$$

Für das gesuchte $v_{P'}$ folgt schließlich aus (4), (12) und (21)

$$v'_P = \frac{c_{P,t}}{c_{Ch,O} \cdot 2{\cdot}3 \log (c_{Ch,O}/c_{Ch,t})}. \tag{23}$$

Für die numerische Auswertung von (23) werden im folgenden der Einfachheit halber die Konzentrationen bei 20° C eingesetzt, da es sich ja um einen Vergleich bei derselben Reaktionstemperatur handelt. Entsprechend unserer Vernachlässigung vereinfacht sich auch die Beziehung (16) zu

$$\log \left(\frac{1}{v'_P}\right) = \text{const} + mE. \tag{24}$$

Tabelle 6.

Chinon	$\frac{1}{v'_P}$	$\log \left(\frac{1}{v'_P}\right)$
Benzochinon.......	$2{\cdot}4 \cdot 10^7$	7·38
Methylchinon......	$1{\cdot}0 \cdot 10^7$	7·00
Dimethylchinon ...	$2{\cdot}8 \cdot 10^6$	6·45
Trimethylchinon ...	$1{\cdot}2 \cdot 10^6$	6·08

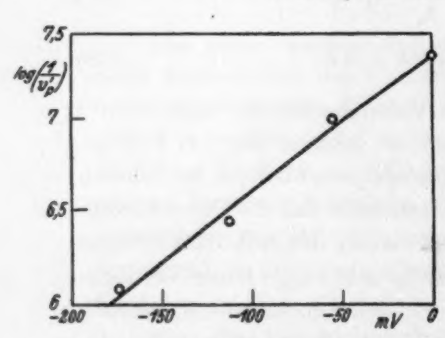


Abb. 1. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Oxydationspotential des zugesetzten Chinons. (Chinonkonzentration $4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Mol im Liter Styrol bei 20°.)

Wie die Abb. 1 zeigt, ist die Beziehung (24) genügend erfüllt, um den angenommenen Zusammenhang zwischen Polymerisationsbeeinflussung und Potential in dieser Reihe zu bestätigen. Auf eine analoge Behandlung der mittleren Kettenlänge der Polymerisate müssen wir verzichten, da wir diese vorläufig nur durch Viscositätsmessungen charakterisiert haben. Wenn auch die Grundviscosität qualitativ denselben Gang zeigt wie die mittlere Kettenlänge, so besteht doch in dem großen

beobachteten Viscositätsbereich keine strenge Proportionalität zwischen den beiden Größen. Während der Proportionalitätsfaktor zwischen Grundviscosität und mittlerer Kettenlänge bei den bei 90° gebildeten hochmolekularen Wärmepolymerisaten $8{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ beträgt[1]), ist er bei den niedrigsten, mit Benzochinon erhaltenen Produkten rund $8{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$.

Die Beziehungen (15) und (17) geben naturgemäß auch die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Kettenlänge des gebildeten Polymerisats von der Konzentration eines bestimmten Chinons wieder.

$$\frac{1}{v'_P} = \frac{k'_3}{k_1 k_2} c_{Ch} + \frac{1}{v_P}, \tag{15a}$$

$$\frac{1}{\overline{P'}} = \frac{k'_3}{k_2} c_{Ch} + \frac{1}{\overline{P}}. \tag{17a}$$

Hiermit wollen wir die Ergebnisse der Versuche mit Tetramethylchinon auswerten. Da bei diesen die gemessenen Grundviscositäten verhältnismäßig nahe beisammen liegen, setzen wir in (16) die STAUDINGERsche Beziehung

$$g v = K_M \overline{P}$$

ein und erhalten

$$\frac{1}{g v'} = \frac{k'_3}{k_2 K_M} c_{Ch} + \frac{1}{g v}. \tag{25}$$

Da die Konzentrationsänderung des Tetramethylchinons bei diesen Versuchen sehr gering ist, können wir die nach gleicher Reaktionsdauer gemessenen Polymerisationsumsätze u_P für die Polymerisationsgeschwindigkeit setzen. Aus Tabelle 5 ergibt sich folgendes.

Tabelle 7.

Mol Chinon/ Liter	Polymerisationsumsatz nach 25 Stunden %	$\frac{1}{u'_P}$	$\frac{1}{u_P}$	$g v'$	$\frac{1}{g v'}$	$\frac{1}{g v}$
$14{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	10·5	$9{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$		$6{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$	16·6	
$7{\cdot}94 \cdot 10^{-3}$	14·0	$7{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$		$8{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	11·4	
$4{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$	16·8	$5{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$		$1{\cdot}21 \cdot 10^{-1}$	8·27	
0	25·9		$3{\cdot}86 \cdot 10^{-2}$			4·98

Wie Abb. 2 und 3 zeigen, werden Gleichung (15a) und (25) durch die Versuche mit genügender Genauigkeit bestätigt. Wir haben also tatsächlich mit der Polymerisationsbeeinflussung durch Chinone und,

[1]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47.

wie der Chemismus dieser Beeinflussung zeigt, ganz allgemein durch Wasserstoffakzeptoren, ein sehr wertvolles Mittel gewonnen, um Polymerisationsproblemen näher treten zu können. Aber auch zur weiteren Klärung von Gleichgewichts-Geschwindigkeitszusammenhängen im

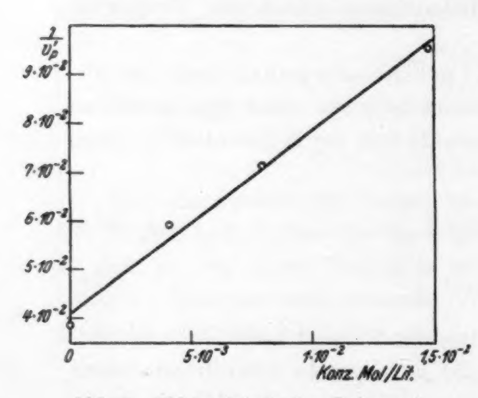


Abb. 3. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetramethylchinons.

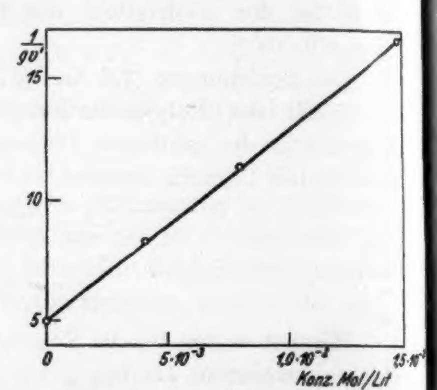


Abb. 3. Abhängigkeit der Grundviscosität der Polymerisate von der Konzentration des Tetramethylchinons.

Dimrothschen Sinne können Beiträge geliefert werden, besonders da die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten hier verhältnismäßig leicht zugänglich ist.

Die Untersuchung weiterer Wasserstoffakzeptoren sowie anderer polymerisierender Systeme ist im Gange.

Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Ebert für die Förderung unserer Arbeit.

Aus dem 1. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Bücherschau.

C. Drotschmann und P. J. Moll, Die Fabrikation von Trockenbatterien und Bleiakkumulatoren. Darstellung der Theorie und Technik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. X, 815 S. mit 462 Abb. Preis brosch. 49.60 RM., geb. 51.60 RM.

Die beiden Teile des Buches unterscheiden sich sehr. Der erste Teil gibt, was der Titel verspricht; der zweite ist enttäuschendes Stückwerk. Die elektrochemischen Vorgänge und ihre Theorie werden nur bei den Trockenbatterien behandelt, hier zum Teil recht ausführlich; der Verfasser bringt viel Material und steuert sehr viel von eigenen Messungen bei. Im besonderen behandelt er die Depolarisation durch verschiedene Braunsteinsorten und auch durch Luftsauerstoff, das Verhalten des Zinks, danach die anderen Rohstoffe. Dann beschreibt er eingehend die Herstellung der „Puppen", ihren Einbau in die Zinkbecher und den Zusammenbau der Batterien usw.; hierbei wird heute die Handarbeit weitgehend durch viel leistende sinnreiche Automaten ersetzt. Weitere Kapitel sind der zweckmäßigen Anordnung einer Batteriefabrik und Kostenrechnungen gewidmet. Im Anhang werden Tabellen über Puppenvolumina, Dichte von Lösungen usw. gegeben; den Schluß bilden Auszüge aus Arbeiten, die während des Druckes erschienen sind. Über die Auswahl des Mitgeteilten und über die Deutung von Ergebnissen darf man gelegentlich anderer Ansicht sein. Es harren hier noch manche auch technisch wichtige Probleme der Lösung durch geduldige, sehr kritische wissenschaftliche Arbeit in inniger Fühlung mit der Praxis. Näheres Interesse verdient auch die Methode von Drotschmann, die Oxydationskraft von Braunstein zu bestimmen; er verschweigt leider, welches Reduktionsmittel er hierzu benutzt.

Im zweiten, dem Bleisammler gewidmeten Teil werden ausführlich die alten und neuen Öfen zum Schmelzen und Raffinieren des Bleies, die Maschinen zum Gießen der Gitter und zum Schmieren der Platten beschrieben, ferner Einrichtungen zum Trocknen, zur Herstellung von Bleistaub, Gleichstromaggregate, Schaltanlagen und anderes Ingenieurwerk. Auch die Rohstoffe und ihre Untersuchung werden besprochen. Viele Patentschriften werden ausführlich wiedergegeben. Der Verfasser vergißt nicht, an geeigneten Stellen auf seine eigenen Erfindungen und Verbesserungen nachdrücklich hinzuweisen. Er irrt übrigens, wenn er angibt, daß die Konstruktion der (kammartig zerteilten) Großoberflächenplatten von Planté erfunden sei; sie werden nur nach dem alten Planté-Verfahren aus ihrem Blei heraus durch den Strom bis zu genügender Tiefe in Bleiperoxyd umgewandelt. Der Erfinder ist Tudor. Es folgen Kapitel über Zusammenbau der Sammler, Bleilöten, Gefäße, Scheider, Prüfung von Starterbatterien und Verhütung von Bleivergiftung. Es ist gewiß dankenswert, wenn in der Praxis stehende Fachleute ihre Erfahrungen veröffentlichen; aber sie sind leider zumeist mehr oder minder gebunden, durch geschäftliche Rücksichten auf ihre Firma oder, wenn sie selbständig sind, durch ihre eigenen Interessen. *K. Arndt.*

H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. (Zugleich 5., vollständig veränderte Auflage des Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse von A. Stock und A. Stähler.) Berlin: Julius Springer 1941. VI, 161 S. mit 39 Abb. 8°. Brosch. 6.60 RM.

Die neue Bearbeitung des „Stock-Stähler" macht bei flüchtiger Prüfung den Eindruck einer besonders bemerkenswerten literarischen Leistung. Bei näherem Zusehen treten jedoch nicht unerhebliche Mängel hervor, auf die deshalb hier kurz eingegangen werden soll. — Gegenüber der früheren Bearbeitung ist hervorzuheben, daß die Kapitel Elektrometrische Maßanalyse sowie Gasanalyse und Gasvolumetrie aus durchaus berechtigten Gründen nicht beibehalten worden sind. Dafür sind einige besonders wichtige moderne und ältere Arbeitsweisen, „die der Student unbedingt kennenlernen muß", aufgenommen worden, wodurch etwas mehr Abwechslung geboten wird. Durch knapp gehaltene Erläuterungen, die sich an die etwas ausführlicher gehaltenen experimentellen Angaben anschließen, sollen dem Studenten die notwendigsten Zusammenhänge und ein gewisser Überblick vermittelt werden.

Der Verfasser bietet in bezug auf Reichhaltigkeit außerordentlich viel, aber es wird nach Ansicht des Referenten, dem in dieser Beziehung auch einige Erfahrungen zur Seite stehen, die Aufnahmefähigkeit des Lesers bis zur Gewinnung einer durch experimentelle Erfahrung genügend gesicherten Beherrschung der Grundlagen quantitativ-analytischen Arbeitens zu hoch eingeschätzt. Es besteht die Gefahr, daß der Chemiker, der in dieser Weise vorgeschult ist, eine unzureichende Vorstellung davon erhält, was durch quantitatives Analysieren bei strittigen Fragen in Wirklichkeit erreicht werden kann. In dieser Hinsicht wäre es vielleicht richtiger gewesen, das bei der früheren Bearbeitung weniger weit gesteckte Ziel beizubehalten und die Behandlung nach der analytisch-experimentellen Seite zu vertiefen.

Mit Bezug auf die Erläuterungen möchte der Referent darauf hinweisen, daß diese ganz entschieden insoweit zu billigen sind, als sie zu einer Vertiefung des Verständnisses für analytische Maßnahmen beitragen. Aber es werden darüber hinaus recht viele theoretische Fragen erörtert, die besser in ein Buch über anorganische Chemie gehören. Auch dies kann dazu beitragen, daß die experimentelle Seite der analytischen Chemie zu kurz kommt. Noch in einer anderen Beziehung nimmt der Referent einen abweichenden Standpunkt ein, nämlich mit Bezug auf die Erwähnung wichtiger experimenteller Arbeiten, durch deren Behandlung in „Seminaristischen Besprechungen" der Unterricht im Praktikum in sehr förderlicher Weise ergänzt werden kann. Bei der Auswahl von Arbeiten, die „zum Lesen" empfohlen werden, hat der Verfasser nicht gerade eine sehr glückliche Hand gehabt insofern, als gar manche wertvolle Abhandlungen nicht berücksichtigt sind.

Schließlich möchte der Referent noch auf einige Einzelheiten hinweisen. Die Angabe (auf S. 72), daß $NaHCO_3$ durch Erhitzen auf etwa 110° in Na_2CO_3 übergeführt werden könne, bedarf der Richtigstellung. Und dann möchte der Referent dem Herrn Verfasser nahelegen, einmal eine Probe Eisenoxyd, das bei einer *Fe*-Bestimmung nach Fällen mit Ammoniak erhalten worden ist, durch Lösen in konzentrierter HCl auf SiO_2 zu prüfen. Es wird sich dann immer eine gut wägbare Menge von SiO_2 finden (vgl. die Fußnote zu S. 81 der 4. Aufl.). Auch in anderen Fällen wären Bemerkungen ähnlicher Art zu machen. — Das sind keineswegs

Spitzfindigkeiten, vielmehr ist dies für den Chemiker eine recht wichtige Angelegenheit, weil ihm dadurch Gelegenheit geboten wird, zu begreifen, was quantitativ-analytische Maßnahmen zu leisten vermögen, wenn man sich nicht auf die Alltäglichkeiten beschränkt. *W. Böttger.*

Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute im NS.-Bund deutscher Technik. Bd. II. Die Untersuchung der metallischen Stoffe. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H. 1941. XXI, 598 S. mit 91 Abb. Leinen 38.65 RM.

Neben dem ersten Band[1]), der die nichtmetallischen Stoffe behandelt, liegt jetzt der zweite Band und damit das Werk vollständig vor. Wenn das Erscheinen des zweiten Bandes eine Verzögerung (allerdings in erträglichem Maß) erfahren hat, so mag einmal die Menge des zu bewältigenden Stoffes dazu beigetragen haben — ist doch die Seitenzahl von der anfangs vorgesehenen Höhe von etwa 350 auf rund 600 angestiegen — zum anderen ist zu berücksichtigen, daß in dieser Zeit höchster Kraftanspannung der Aufgabenkreis der Mitarbeiter über die gewohnten Grenzen hinausgewachsen ist.

Wie der erste, so ist auch der zweite die metallischen Stoffe behandelnde Band entstanden als das Werk einer Arbeitsgemeinschaft eines Kreises berufener Chemiker vom Fach, zum größten Teil Angehöriger des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Eine Inhaltsangabe mag durch die Fülle des Gebotenen am deutlichsten die Bedeutung des mit so viel Spannung erwarteten Buches vermitteln. Von den einzelnen Abschnitten handeln die ersten vier im engeren Sinne von den metallischen Stoffen; sie sind überschrieben: Roheisen und Stahl, Ferrolegierungen und Zusatzmetalle, Hartmetalle und Ausgangsstoffe, Metalle und Metalllegierungen. Hierunter ist auch das Bestimmungsverfahren der seltener vorkommenden Begleitelemente, von denen z. B. aus dem Abschnitt Roheisen und Stahl Bor, Blei, Beryllium, Calcium, Niob und Tantal erwähnt seien, gedacht werden.

Die Absicht, dem Analytiker ein Buch in die Hand zu geben, das ihm nicht nur die Möglichkeit bietet, sich ohne zusätzliche Hilfsquellen mit den Grundlagen von Arbeitsgebieten bzw. Verfahren vertraut zu machen, die seinem eigentlichen Bereich mehr oder weniger fern liegen, sondern auch bestrebt ist, ihm die neuesten bewährten Methoden (nicht zuletzt auf physikalisch-chemischem und physikalischem Gebiet) zur Verfügung zu stellen, dürfte aus dem weiteren Inhalt ganz besonders hervorgehen: Nichtmetallische Einschlüsse und Gase, kolorimetrische und photometrische Untersuchungen, mikrochemische Analyse, chemische Emissionsspektralanalyse, polarographische Untersuchungen. Im Anschluß hieran beschäftigt sich ein weiterer Abschnitt mit der qualitativen Analyse am festen Werkstück in Form der Tüpfelanalyse. Als letzter Abschnitt werden Aufgaben, Organisation und Anlage des Laboratoriums eines gemischten Eisenhüttenwerkes besprochen. Zur Abrundung bringt ein Anhang eine Tafel mit den neuesten Atomgewichten, eine weitere Tafel zur Berechnung der Analysen und eine Nomenklatur der wichtigsten anorganischen Verbindungen.

Zum Schluß sei noch kurz gesagt, daß auch im vorliegenden Band II der Aufbau des ersten Bandes beibehalten wurde: Zunächst wird das Grundsätzliche des

[1]) Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 450.

Verfahrens dargelegt und im Anschluß daran die Reaktionsgleichungen aufgestellt; es folgt dann eine eingehende Anleitung für die Herstellung der nötigen Reagenzien und Lösungen und gegebenenfalls eine Beschreibung der anzuwendenden Apparaturen. Hieran schließt sich der ausführlich geschilderte Gang des eigentlichen Verfahrens an. Die klare Darstellung des Buches wird von einer Reihe guter Bilder begleitet.

Ohne zu weit zu gehen, darf man sagen, daß der gediegen ausgestattete Band II des Werkes wie der erste dem im Eisenhüttenlaboratorium Tätigen ein unentbehrlicher Helfer und Ratgeber sein wird. Möge ihm daher die gleiche wohlverdiente herzliche Aufnahme beschieden sein. *H. Ploum.*

W. Steinkopf, Die Chemie des Thiophens. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. Bd. 53. Dresden: Theodor Steinkopff. VIII, 232 S. mit 1 Abb. Brosch. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

In dem vorliegenden Bande hat W. Steinkopf nicht nur seine eigenen, sondern alle bisherigen wichtigen Ergebnisse über das Thiophen und seine Verwandten zusammengefaßt. Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung nimmt die Beschreibung des Thiophens selbst, seiner Derivate, seiner Homologen und ihrer Derivate, einschließlich der Metallverbindungen, etwas mehr als die Hälfte des Buches ein. Der weitere Teil bringt zunächst die Beschreibung der Indophenine, der Di- und Polythienyle und der Substanzen, die außer dem Thiophen noch andere aromatische Kerne, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen usw., enthalten. Den Beschluß machen kondensierte Systeme, in denen das Thiophen enthalten ist, unter ihnen besonders der Thioindigo und seine Verwandten und zuletzt makrocyclische Verbindungen.

Das Buch wird in ausgezeichneter Weise den Zweck erfüllen, ein Gebiet, auf dem der Verfasser jahrelang selbst erfolgreich gearbeitet hat, einem großen Kreis von Fachgenossen leicht und übersichtlich zugänglich zu machen. Es wird damit eine wertvolle Grundlage für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet bilden.

B. Helferich.

Cl. Schäfer, L. Bergmann und W. Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. Leipzig: B. G. Teubner 1942. VI, 218 S. mit 182 Abb. Preis geb. 5.60 RM.

Knapp nach dem kürzlich an dieser Stelle besprochenen Medizinerpraktikum von Gerthsen und Pollermann ist nun ein neues Büchlein über das physikalische Anfängerpraktikum erschienen. Während Gerthsen und Pollermann entsprechend der besonderen Ausrichtung auf die Mediziner den Studenten durch eigene Versuche zu einem besseren Verständnis der Grundgesetze der Physik führen wollen, bringen Schäfer, Bergmann und Kliefoth eine für höhere Ansprüche gedachte ausführliche Anleitung zur quantitativen Ausführung von 69 der wichtigsten Aufgaben des Anfängerpraktikums. Jeder Aufgabe ist ein über die Grundlagen informierender Abschnitt mit der Ableitung der wichtigsten Formeln vorausgeschickt; an ihn schließt sich die ausführliche Versuchsbeschreibung an, und den Schluß bilden jeweils einige Angaben über den Gang der Messung. Die Abfassung der theoretischen Grundlagen ebenso wie der Ausführung des Versuches sind so gehalten, daß sie, im Praktikum vor Ausführung des Versuches gelesen, eine

weitgehende Entlastung der heute stets in zu geringer Zahl vorhandenen Assistenten ermöglichen. Die Darstellung ist durchweg ausgezeichnet klar, und es steht zu hoffen, daß die Studenten sie ernsthaft studieren und nicht, wozu der bequeme Abschnitt „Gang der Messung“ verführen könnte, die Versuche nur mechanisch ausführen. Gebracht werden im wesentlichen die klassischen Versuche des Anfängerpraktikums, wobei hier und da eine apparative Modernisierung durchaus möglich wäre. Am Schluß finden sich auf 12 Seiten die wichtigsten Tabellen einschließlich der vierstelligen Logarithmen. Man vermißt dagegen in diesem immerhin 218 Seiten starken Büchlein eine oder zwei Seiten mehr über Fehlerabschätzung und Fehlerberechnung, die bei vielen Aufgaben zur Schulung durchgeführt werden müßten. Kaum ein Student wird sich z. B. klar machen, daß bei dem auf S. 5/6 gebrachten Beispiel der Volumenbestimmung der mittlere Fehler ± 113 mm^2 beträgt, daß also auch die Angabe der letzten zwei Stellen vor dem Komma kaum einen physikalischen Sinn hat. Hier sei ein Zusatz, besonders über Fehlerermittlung bei zusammengesetzten Meßergebnissen, für die nächste Auflage dringend empfohlen. Denn ohne Zweifel wird das sauber ausgestattete Büchlein sich schnell einführen und dem ernsthaften Studenten eine große Hilfe sein, dem Praktikumsassistenten aber seine Aufgabe erheblich erleichtern. *W. Finkelnburg.*

Neue Bücher.

Bahrdt, W., Stöchiometrische Aufgabensammlung. 4. Aufl. Berlin: de Gruyter 1941. 112 S. Preis 1.62 RM. (Sammlung Göschen, Nr. 452.)

Blätter für Technikgeschichte. 8. Heft. Wien: Springer (in Kommission) 1942. 88 S. mit 55 Abb. Preis 4.— RM.

Bulian, W. und E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen. Berlin: Springer 1942. V, 108 S. mit 225 Abb. Preis 12.60 RM. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 8.)

Degussa-Metallberichte. Wissenschaftliche und technische Veröffentlichungen aus der Metallbearbeitung. Frankfurt a. M.: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt 1941. 219 S. mit zahlreichen Abb. und einem Bildanhang: Unser Werk.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie 1942.
System-Nr. 40: Actinium und Isotope. 82 S. Preis 16.— RM.
System-Nr. 10: Selen. Teil A. Lieferung 1. 292 S. Preis 46.— RM.

Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Band III: Materie und Äther. Leipzig: Teubner 1942. IV, 458 S. mit 339 Abb. Preis 13.60 RM.

Heyrovský, J., Polarographie. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendung der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Wien: Springer 1941. VII, 514 S. mit 252 Abb. Preis 36.— RM., Lw. 37.80 RM.

Jander, W., Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. 3. Aufl. Leipzig: Hirzel 1942. XVI, 419 S. mit 38 Abb. Preis Hlw. 8.— RM.

Kleber, W., Gitterphysik. Berlin: de Gruyter 1941. VIII, 175 S. mit 54 Abb. Preis 12.— RM.

Köhle, H., ABC des Chemielaborwerkers. Stuttgart: Enke 1942. VII, 264 S. mit 91 Abb. Preis 4.— RM., Lw. 5.80 RM.

Krause, E., Kunststoffe. Arten, Eigenschaften, Verwendung. Dresden: Elbe-Verlag W. Lehmann 1942. 63 S. Preis 1.80 RM.

Lecat, M., Bibliographie de l'Azéotropie. Band II. Brüssel: Lamertin 1942. 125 S.

Liesegang, R. E., Kolloid-Fibel für Mediziner. 2. Aufl. Dresden: Steinkopff 1942. 27 S. Preis 1.— RM.

Mattauch, J., Kernphysikalische Tabellen. Mit einer Einführung in die Kernphysik von S. Flügge. Berlin: Springer 1942. IV, 163 S. mit 28 Abb. Preis 36.— RM., Lw. 37.50 RM.

Müller, E., Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6. Aufl. Dresden: Steinkopff 1942. XIX, 294 S. mit 96 Abb. Preis 16.— RM.

Niezoldi, O., Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Berlin: Springer 1942. VIII, 184 S. Preis 6.90 RM.

Philippoff, Viskosität der Kolloide. Dresden: Steinkopff 1942. XVI, 453 S. mit 254 Abb. Preis 45.— RM., Lw. 47.— RM. (Handbuch der Kolloidwissenschaft, Band IX).

Riezler, W., Tabellen und Tafeln zur Kernphysik. Ergänzungsband. Leipzig: Bibliographisches Institut 1942. 47 S. und 7 Ausschlagtafeln. Preis 2.60 RM. (Meyers Kleine Handbücher, Band 6 B).

Samec, M. und M. Blinc, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. Dresden: Steinkopff 1941. XVI, 543 S. mit 127 Abb. Preis 25.— RM., Lw. 27.— RM. (Handbuch der Kolloidwissenschaft, Band VIII).

Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. 2. Aufl. Dresden: Steinkopff 1942. XII, 270 S. mit 126 Abb. Preis 12.— RM.

Schintlmeister, J., Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät. Wien: Springer 1942. VIII, 179 S. mit 119 Abb. Preis RM. 14.40.

Schrutka, L., Leitfaden der Interpolation. Wien: Springer 1941. VIII, 79 S. Preis 4.80 RM.

Schulze, A., Metallische Werkstoffe für Thermoelemente. Berlin: N.E.M.-Verlag 1942. 152 S. Preis 12.— RM.

Staudinger, H., Organische Kolloidchemie. Braunschweig: Vieweg 1941. VIII, 243 S. mit 26 Abb. Preis 9.80 RM., Lw. 11.60 RM.

Strunz, H., Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. XII, 287 S. mit 73 Abb. Preis 19.80 RM., Lw. 21.— RM.

VDI-Zeitschrift: Beihefte Verfahrenstechnik. Folge 1941, Heft 4. Berlin: VDI-Verlag 1941. 32 S. mit 69 Abb. Preis 2.75 RM., für VDI-Mitgl. 2.50 RM.

Wecke, F., Zement. 2. Aufl. Dresden: Steinkopff 1942. XII, 214 S. Preis 12.— RM. (Technische Fortschrittsberichte, Band 25).

Wolf, L., Theoretische Chemie. Teil 2: Das Molekül. Leipzig: J. A. Barth 1942. VIII, 270 S. mit 92 Abb. Preis 13.50 RM.

Zwikker, C., Technische Physik der Werkstoffe. Berlin: Springer 1942. VII, 230 S. mit 300 Abb. Preis 24.— RM.

Autorenregister von Band 190.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

